24.5
А46

УДК 541.8+541.45+532.7+541.13

Александров В. В. Кислотность неводных растворов. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с.

В монографии освещены вопросы теории и практики измерения кислотности неводных растворов. Даны сводки значений pH образцовых растворов в чистых и смешанных растворителях, используемых при поверке и калибровке приборов для анализа жидкостей. Рассмотрены методы определения указанных величин и теория данного вопроса.

Для научных работников и специалистов.

Табл. 37. Ил. 35. Список лит.: 150 назв.

Рецензент д-р хим. наук, проф. *Л. Н. Быкова*

Редакция естественнонаучной литературы
И. о. зав. редакцией *Е. Е. Кравченко*

Валентин Викторович Александров

КИСЛОТНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Редактор *Л. Ф. Кизилова*, обложка художника *В. А. Рияки*, художественный редактор *В. Е. Петренко*, технический редактор *Л. Т. Момот*, корректор *Н. С. Калинина*.

Информ. бланк № 4530

Сдано в набор 27.08.81. Подп. в печать 30.10.81. БЦ 09320. Формат 84×108/32. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Выс. печать. 8 усл. печ. л. 8,12 усл. кр.-отт. 8,9 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Изд. № 984. Зак. 1192. Цена 1 р. 50 к.

Издательство при Харьковском государственном университете издательского объединения «Вища школа», 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

Харьковская городская типография № 16, 310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

А $\frac{20506-085}{М226(04)-81}$ 131—81 1805000000

ПРЕДИСЛОВИЕ

Определению водородного показателя (pH) посвящены работы Мисловицера, Бриттона, Швабе, Виноградовой, Бейтса и других исследователей. Главное внимание в них уделяется методике экспериментальных определений pH, описанию аппаратуры для измерений, составлению буферных растворов. Лишь в книге Бейтса и ряде работ, созданных им совместно с сотрудниками, поставлен вопрос о содержании самой величины, принципиальных возможностях ее определения и сближений значений так называемых инструментальных величин с истинным значением pa_{H^+}. Все сказанное относится к водным растворам. О кислотности же неводных растворов говорится вскользь.

Широкое применение в народном хозяйстве неводных растворителей (химическая, биологическая, нефтеперерабатывающая промышленность, производство пластических масс, аналитическая химия и др.) невозможно без разработки теории и методики определения количественной меры кислотности и в этих средах. Большой вклад в решение задачи внес Н. А. Измайлов, который принципиально решил проблему сопоставления кислотности в различных растворителях и показал, что это возможно только на основе оценки изменения энергии сольватации протона при переходе от одного растворителя к другому.

Совершенно не разработанными остаются вопросы стандартизации измерения кислотности в неводных средах, методика определения pa_{H^+} стандартных буферных растворов, закономерности зависимости кислотности растворов от природы, состава растворителя, температуры. Измерения кислотности водных растворов при различных температурах дают несопоставимые результаты, ибо при разных температурах различны начала отсчета или стандартные состояния, от которых ведется отсчет.

Энергетическое состояние ионов определяется сольватацией. Поэтому для оценки изменений кислотности растворов при переходе от одного растворителя к другому необходимо знать различие в энергии сольватации протона или его первичный эффект среды.

Литературные данные о термодинамических характеристиках сольватации относятся главным образом к воде. Влияние температуры на термодинамические характеристики сольватации ионов электролитов до недавнего времени не рассматривалось. Отсутствовали также простые и удобные методики изучения термодинамических характеристик сольватации ионов в растворителях, где наблюдается неполная диссоциация электролитов, и при различных температурах.

Однако уже накоплен материал по термодинамическим характеристикам сольватации в различных растворителях, изучена их температурная зависимость.

Особая проблема — разделение суммарных термодинамических характеристик на ионные составляющие. Как известно, разделение нельзя выполнить на основании экспериментальных данных без каких-либо нетермодинамических допущений. Достаточное количество данных о термодинамических характеристиках сольватации отдельных ионов позволяет на практике сопоставить кислотности растворов в различных растворителях и при различных температурах, выразив кислотность в единой шкале.

Значительная часть работы представляет собой обобщение экспериментальных и теоретических исследований, выполняемых коллективом кафедры физической химии Харьковского государственного университета им. А. М. Горького. Эти исследования продолжают и подтверждают многие фундаментальные идеи, высказанные Н. А. Измайловым.

Автор выражает большую благодарность всем сотрудникам кафедры физической химии, помогавшим в подготовке рукописи к печати, а также рецензентам.

Все критические замечания и пожелания приму с признательностью.

ГЛАВА 1

КИСЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

1.1. О водородном показателе

Величина pH, или водородный показатель, — количественная мера того свойства растворов, которое принято называть кислотностью, — применяется не только в исследовательских работах химиков, биологов и др., но и в ряде отраслей промышленности — химической, фармацевтической, нефтеперерабатывающей, а также в промышленности высокополимеров, металлургии и медицине и даже в машиностроении.

Широкое использование величины pH объясняется тем, что ионы водорода в растворах существенно влияют на кислотно-основные равновесия, кинетику ряда реакций и другие свойства, на условия протекания биологических процессов.

В связи с разработкой электрометрического метода определения водородного показателя и внедрением стеклянных электродов pH стали использовать как величину, по которой ведется автоматический контроль и регулирование производственных процессов.

С введением Зеренсеном [1] водородного показателя для удобства расчетов в химии существенно изменился и смысл, вкладываемый в понятие «водородный показатель».

Под величиной pH Зеренсен понимал отрицательный логарифм концентрации водородных ионов. С этой величиной связывали в то время ряд свойств растворов, в том числе и влияние на скорость реакций кислотного катализа. Были предложены основанные на этом так называемые кинетические методы определения водородного показателя [2].

Однако в дальнейшем установили, что концентрация ионов водорода не определяет однозначно ранее указанные свойства растворов. Кроме того, определение концентрации ионов водорода не простая задача. Для растворов сильных электролитов, например чистых сильных кислот, при относительно малых концентрациях справедливо допущение о полной их диссоциации и потому, зная общую концентрацию кислоты, можно сделать заключение о концентрации водородных ионов.

В других же случаях, когда раствор содержит слабую кислоту или смесь различных слабых электролитов, определение и расчет концентрации водородных ионов затруднен. Даже в простейших случаях относительно разбавленного раствора слабой кислоты при известной ее концентрации и термодинамической константе диссоциации расчетным путем нельзя определить концентрацию ионов водорода, поскольку неизвестны коэффициенты активности иона водорода и аниона. Правда, при наличии данных о средних коэффициентах активности ионов слабого электролита можно рассчитать концентрацию ионов водорода или величину ее логарифма из соотношения

$$K_a = \frac{C^2_{H^+} y^2_{\pm}}{C_0 - C_{H^+}}. \qquad (1.1)$$

В более сложных системах такие расчеты произвести практически невозможно.

Расчеты, основанные на измерении какого-либо свойства раствора, не могут привести к количественным результатам, так как все свойства (по крайней мере, термодинамические) являются однозначной функцией не концентрации, а активности, и для перехода от активности к концентрации необходимо знать коэффициенты активности отдельных ионов.

Свойства растворов являются однозначной функцией активности, а не концентрации ионов. Это и послужило в конечном итоге причиной того, что под величиной pH стали понимать не отрицательный логарифм концентрации, а отрицательный логарифм активности ионов водорода — pa_{H^+} [3]. Но с этого момента водородный показатель pa_{H^+} становится лишь теоретической количественной мерой кислотности растворов. Известно, что экспериментальное определение коэффициентов активности и активности отдельного иона в принципе невозможно [4]. В связи с этим нельзя надеяться на то, что из экспериментальных данных о свойствах раствора может быть определено значение активности иона водорода без каких-либо допущений.

Тем не менее невозможность экспериментального определения активности отдельного иона не является основанием того, чтобы считать активность отдельного иона величиной, лишенной физического смысла [5].

Такая точка зрения совершенно исключает использование расчетных уравнений для коэффициента активности отдельных ионов, основанных на теоретических положениях. Энергетическое состояние отдельного иона в растворе конечной концентрации определяется его взаимодействием со всеми остальными ионами-партнерами. В простейшем случае для разбавленных растворов оно может быть описано количественно на основании четких физических представлений. Одной из таких теорий является теория Дебая — Гюккеля [6], логически правильная в своих основных положениях (в рамках электростатических представлений для разбавленных растворов), дающая правильный результат для средних значений коэффициентов активности. Все атрибуты, которыми наделяются ионы в рамках рассматриваемой теории, не зависят от знака заряда иона. Поэтому утверждение о том, что уравнение для коэффициентов активности отдельного иона должно быть отлично от уравнения среднего иона (в определенных границах ионных сил), равносильно отрицанию теории вообще. Само существование этой общепризнанной теории говорит о том, что понятие активности отдельного иона не лишено физического содержания и при невозможности экспериментального определения эта величина может быть рассчитана по теоретическим уравнениям.

Таким образом, величина активности иона водорода либо ее отрицательный логарифм являются вполне объективной количественной мерой кислотности. Невозможность экспериментального определения этой теоретической меры кислотности не может служить причиной отказа от ее использования. Активности отдельных ионов необходимы для расчета равновесий химических реакций, основанных на одном из фундаментальных количественных законов химии — законе действующих масс.

Наряду с развитием понятия «водородный показатель» развивались и методы его экспериментального определения. В связи со сказанным выше очевидно, что они не могли дать значений ни концентрации водородных ионов, ни их активности. Анализ экспериментальных методов определения pH позволяет заключить, что экспериментальная величина, рассчитанная на основании измерения каких-либо свойств растворов в зависи-

мости от метода и исследуемого объекта может приближаться к теоретической мере кислотности pa_{H^+}, а может существенно отличаться от нее. Получаемая из экспериментальных данных величина pH в работах Бейтса [7] была названа «инструментальной». Она-то и получила широкое распространение в практике, несмотря на большие затруднения в толковании ее физического содержания. Очевидно было одно: в предельном случае в растворах бесконечно разбавленных она совпадает с концентрацией водородных ионов, во всех других случаях — нет.

Использование инструментальной величины в практике имело большое значение, так как позволяло по ней находить оптимальные условия проведения различных производственных процессов, вести их контроль и регулирование без расшифровки содержания используемого критерия. Тем не менее использовать инструментальную величину для расчетов химических равновесий в принципе не представлялось возможным, поскольку для этих расчетов необходимы активности водородных ионов.

Так в pH-метрии возникла первая задача всемерного сближения инструментальных величин pH и теоретической меры кислотности растворов pa_{H^+}.

1.2. О методе определения инструментальной величины pH

В литературе описано несколько методов определения pH [8]. Мы остановимся на двух, получивших наибольшее распространение: индикаторном и методе э. д. с.

Смысл индикаторного метода заключается в экспериментальном определении соотношения концентраций различно окрашенных форм кислотно-основного индикатора в исследуемом растворе и дальнейшем расчете величины pH по соотношению

$$pH = pK_i + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}, \qquad (1.2)$$

в котором pK_i — показатель термодинамической константы диссоциации индикатора; $[In^-]$, $[HIn]$ — концен-

трации основной и кислой форм его. Аналогичное расчетное уравнение используется и в случае индикаторов оснований.

Как видно из соотношения (1.2), инструментальная величина pH отличается от pa_{H^+}, получаемого из полного выражения для константы диссоциации индикатора:

$$pa_{H^+} = pK_i + \lg \frac{[In]}{[HIn]} + \lg y_{In^-}. \qquad (1.3)$$

Подчеркивая эти различия между инструментальной величиной, полученной индикаторным методом, и значением pa_{H^+}, мы не будем останавливаться на других недостатках этого метода, поскольку никаких новых результатов не получим.

Применяемый на практике метод сопоставления окрасок индикатора в исследуемом растворе со стандартными образцами окрасок предполагает наличие стандартов на величины pa_{H^+} каких-либо растворов, в которых были получены стандартные окраски. Иными словами, эта разновидность индикаторного метода должна быть обеспечена образцовыми или стандартными растворами на величину pa_{H^+}.

Получивший наибольшее распространение метод э. д. с. также дает инструментальную величину pH, отличную от pa_{H^+}, и также требует наличия стандартных растворов с известным значением pa_{H^+}. Сущность этого метода, как известно, заключается в измерении э. д. с. цепей с жидкостной границей типа

$$Pt(H_2) \left| \begin{matrix} H^+_x \\ pa^x_{H^+} \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} H^+_{ст} \\ pa^{ст}_{H^+} \end{matrix} \right| (H_2)\, Pt. \qquad (1.I)$$

Э. д. с. этой цепи E_I определяется уравнением

$$E_I = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^x_{H^+}}{a^{ст}_{H^+}} \pm E_j, \qquad (1.4)$$

где $a^x_{H^+}$ — активность иона водорода в исследуемом растворе; $a^{ст}_{H^+}$ — активность иона водорода в стандартном растворе; E_j — диффузионный (остаточный)

потенциал. Если обозначить $2{,}3 \cdot RT/F = \theta$, то уравнение (1.4) может быть записано:

$$E_{\rm I} = \theta \lg a^x_{\rm H^+} - \theta \lg a^{\rm ст}_{\rm H^+} \pm E_j = \theta\, {\rm p}a^{\rm ст}_{\rm H^+} - \theta\, {\rm p}a^x_{\rm H^+} \pm E_j \qquad (1.5)$$

и

$${\rm p}a^x_{\rm H^+} = {\rm p}a^{\rm ст}_{\rm H^+} + \frac{E_{\rm I}}{\theta} \pm \frac{E_j}{\theta}. \qquad (1.5а)$$

В то же время инструментальная величина pH рассчитывается по формуле

$${\rm pH}_x = {\rm p}a^{\rm ст}_{\rm H^+} + \frac{E_{\rm I}}{\theta}. \qquad (1.6)$$

Сопоставление уравнений (1.5а) и (1.6) показывает, что различие между инструментальной величиной pH и истинным значением ${\rm p}a^x_{\rm H^+}$ определяется погрешностями в величине ${\rm p}a^{\rm ст}_{\rm H^+}$, в величине э. д. с. цепи (1.1) $E_{\rm I}$ и остаточным диффузионным потенциалом E_j:

$${\rm pH}_x - {\rm p}a^x_{\rm H^+} = \delta\, {\rm p}a^{\rm ст}_{\rm H^+} + \frac{\delta E_{\rm I}}{\theta} \pm \frac{E_j}{\theta}. \qquad (1.7)$$

Из рассмотренных двух методов определения инструментальной величины pH предпочтение следует отдать методу э. д. с. Индикаторный метод с использованием стандартных растворов мог бы показаться более подходящим, так как не осложнен ошибками, связанными с наличием остаточных диффузионных потенциалов. Однако другие его недостатки (использование наборов индикаторов, солевые ошибки, окраска исследуемых растворов) сводят его преимущества на нет.

Преимущества метода э. д. с. стали особенно очевидными в связи с разработкой стеклянных электродов. В работах Б. П. Никольского, М. М. Шульца и других развито учение об электродных свойствах стекол, создана и совершенствуется теория стеклянного электрода [9—15]. Благодаря этим работам стеклянные электроды широко применяются в нашей стране. Они выпускаются отечественной промышленностью, обладают водородной функцией в широком интервале pH в водных растворах, перекрывая интервал pH от 0 до 14. Электроды для специальных измерений в экстремальных условиях

разработаны в СКБ АП [16]. Стеклянные электроды практически лишены недостатков, характерных для водородного и других электродов, обратимых по отношению к ионам водорода. Кроме того, получаемый при практических измерениях сигнал э. д. с. может быть легко использован для автоматического контроля и регулирования контролируемого процесса.

Все это подтверждает, что метод э. д. с. является наиболее удобным для определения инструментальных значений pH, а получаемые инструментальные значения не осложнены дополнительными погрешностями, связанными с недостатками индикаторного и других методов.

1.3. Разработка стандартных растворов и стандартизация измерений

Используемые в качестве эталонов для измерений растворы введены давно. Одним из первых таких стандартных растворов использовали «буфер» Вейбеля, представляющий собой раствор 0,01 н. относительно HCl и 0,09 н. — KCl. Величину pa_{H^+} рассчитывали разными методами и приписывали различные значения [3]. Кроме этого «буфера» в литературе рекомендуются наборы буферных растворов [3], имеющих значения pH от 2 до 9, а также универсальные буферные растворы, оценка pH которых производилась разными авторами по-разному.

Не было единой точки зрения на методику измерений. Таким образом, различия в полученных значениях инструментальных величин pH для одного и того же исследуемого раствора доходили до 0,1, а иногда и более единиц pH.

Однако рекомендованные буферные растворы обладали большой величиной буферной емкости (β), количественно характеризуемой значением производной $\frac{dC_{OH^-}}{dpH}$ и численно выражаемой количеством эквивалентов щелочи на 1 литр раствора, необходимым для изменения pH раствора на единицу. Растворы использовались чаще всего как среда с постоянной величиной pH, хорошо со-

храняющая это постоянство, но само численное значение pH оценивалось приближенно.

Начиная с 1950 г. появились работы Бейтса и сотр., в которых поднят вопрос об оценке величины pH таких образцовых растворов и о требованиях, которым должны отвечать сами растворы и вещества, из которых их изготавливают [7]. Эти требования сводятся к следующим:

1) для изготовления буферных образцовых растворов вещества должны быть подобраны так, чтобы обеспечить определенное и не обязательно максимальное значение буферной емкости раствора;

2) вещества должны быть такими, чтобы их легко можно было получать в чистом виде (это обеспечивает возможность получения растворов с хорошо воспроизводимыми значениями pH);

3) для определения величин pa_{H^+} буферных образцовых растворов следует использовать измерение э. д. с. цепей без переноса типа

$$Pt\,(H_2)\left|\overset{\text{буфер}}{+Cl^-}\right|AgCl, Ag \qquad (1.II)$$

и расчетные методы для определения коэффициентов активности отдельного иона.

Метод расчета pa_{H^+} растворов, предложенный в работах Бейтса и сотр., заключался в том, что по величинам э. д. с. цепи (1.II)

$$E = E_{0i} - \theta \lg a_{H^+} a_{Cl^-}, \qquad (1.8)$$

измеренным в буферных растворах с различным содержанием хлорид-ионов и стандартной э. д. с. этой цепи E_{0i}, можно найти величину

$$p_wH = -\lg a_{H^+} \gamma_{Cl^-} = \frac{E - E_{0i}}{\theta} + \lg m_{Cl^-}, \qquad (1.9)$$

где γ_{Cl^-} — коэффициент активности хлорид-иона, а m_{Cl^-} — концентрация хлорид-иона в буферном растворе. Экстраполируя величину p_wH на нулевое содержание хлорид-иона в растворе, можно получить значение p_wH^0, отвечающее величине $-\lg a_{H^+} + \overset{\circ}{\gamma}_{Cl}$, где a_{H^+}, $\overset{\circ}{\gamma}_{Cl^-}$ — соответственно активность иона водорода и коэффициент активности хлорид-иона при ионной силе буферно-

го раствора, не содержащего добавок хлорида. Из последнего по соотношению

$$pa_{H^+} = p_wH^0 + \lg\gamma^0_{Cl^-} \qquad (1.10)$$

рассчитывается искомая величина.

Коэффициент активности $\lg\gamma^0_{Cl^-}$ определяется по уравнению Дебая

$$\lg\gamma^0_{Cl^-} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}, \qquad (1.11)$$

где A, B — дебаевские коэффициенты; a — расстояние наибольшего сближения ионов; I — ионная сила буферного раствора.

Необходимо отметить, что проделанная Бейтсом и сотр. работа привела к принципиально правильному решению вопроса об оценке количественной теоретической меры кислотности — активности ионов водорода. Для этого использованы экспериментальные данные и теоретическое уравнение, позволяющее рассчитать коэффициент активности отдельного иона.

Можно сомневаться в пригодности использованного уравнения Дебая, можно предлагать другие, основанные на других модельных представлениях о межионном взаимодействии в растворах, но в принципе решение Бейтсом поставленной задачи следует признать правильным.

Наибольшим недостатком предложенного метода расчета $\lg\gamma^{\circ}_{Cl^-}$ (количественное соответствие между рассчитанной величиной и ее истинным значением) является неопределенность параметра a. В связи с этим Бейтс ограничил применение описанного метода буферными растворами с ионной силой не более 0,1. При этом проверка показала, что вариации параметра a в физически разумных границах 4—6 Å изменяют величину pa_{H^+} на 0,01 единицы pH, что лежит в пределах погрешности самой определяемой экспериментально величины p_wH.

Не имея возможности проверить определяемое значение pa_{H^+} буферного раствора экспериментально, мы не можем согласиться с тем, что это значение нужно рассматривать только как некую условно приписанную данному буферному раствору величину.

Исследования Бейтса и сотр. положили начало практическим работам по стандартизации величины pa_{H^+}. Шкала кислотности водных растворов была реализована в виде набора буферных растворов, охватывающих интервал pH от 1 до 12. В США [17], Англии [18], Японии [19] введены стандарты на величииу pH водных растворов в интервале температур 5—95°С.

Вопрос о величинах диффузионных потенциалов — неизбежных спутников измерений э. д. с. в цепях с жидкостными границами не был решен. Бейтс и сотр. [20] исследовали остаточные диффузионные потенциалы, использовав разработанные буферные растворы и выбрав один из них в качестве основного стаидарта. Результаты показали, что погрешности в определении pa_{H^+} «исследуемого» раствора по отношению к выбранному за стандарт не превышали 0,01 единицы pH в том случае, если значения pa_{H^+} исследуемого раствора не отличались от стандартного в кислую сторону более, чем на 4 единицы, а в щелочную — на 3 единицы pH. Для более щелочных растворов погрешности, связанные с наличием остаточного диффузионного потенциала, превышали 0,01.

Из сказанного выше следует, что рассматриваемый метод стандартизации измерений pH (оценка pa_{H^+}-буферных растворов) не является безукоризненным.

Пользуясь этим приемом, нельзя создать образцовые буферные растворы с ионной силой более 0,1, так как в этом случае уравнение Дебая не может быть применено для расчета коэффициента активности хлорид-иона. Кроме того, некоторые исследователи не согласны с тем, что предлагается несколько первичных стандартов, а не один, по отношению к которому и производятся все измерения. Эта позиция дискутируется еще и сейчас в Международной организации законодательной метрологии (МОЗМ), где представители некоторых стран (Англии, Австрии, Италии и др.) продолжают настаивать на том, что первичным стандартом должен быть один (Британский) стандарт. Неопределенность параметра *a* в уравненни Дебая также вызывает трудности.

В июне 1980 г. в Лиссабоне состоялось совещание ИЮПАК (International Union of the Pure and Applica-

1.1. Значения pH буферных растворов, концентрация, моль/кг

Температура, °C	0,05 $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,05 $KH_2C_6H_5O_7$	$C_2H_4O_2 \times (COOK) \times (COOH)$ насыщенный при 25°C	0,05 $C_6H_4 \times (COOK) \times (COOH)$	0,025 KH_2PO_4 + 0,025 Na_2HPO_4	0,008695 KH_2PO_4 + 0,03043 Na_2HPO_4	0,01 $Na_2B_4O_7 \times 10\,H_2O$	0,025 $NaHCO_3$ + 0,025 Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$, насыщенный при 25°C
0	1,666	3,863	—	4,003	6,984	7,531	9,464	10,317	13,423
5	1,668	3,840	—	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245	13,207
10	1,670	3,820	—	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179	13,003
15	1,672	3,802	—	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118	12,810
20	1,675	3,788	—	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062	12,627
25	1,679	3,776	3,557	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012	12,454
30	1,683	3,766	3,552	4,015	6,853	7,400	9,139	9,966	12,289
35	1,688	3,759	3,549	4,024	6,844	7,384	9,102	9,925	12,133
38	1,691	—	3,548	4,030	6,840	7,384	9,081	—	12,043
40	1,694	3,753	3,547	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889	11,984
45	1,700	3,750	3,547	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856	11,841
50	1,707	3,749	3,549	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828	11,705
55	1,715	—	3,554	4,075	6,834	—	8,985	—	11,574
60	1,723	—	3,560	4,091	6,836	—	8,962	—	11,449
70	1,743	—	3,580	4,126	6,845	—	8,921	—	—
80	1,766	—	3,609	4,164	6,859	—	8,885	—	—
90	1,792	—	3,650	4,205	6,877	—	8,850	—	—
95	1,806	—	3,674	4,227	6,886	—	8,833	—	—

ted Chemistry) по поводу согласования рекомендаций по шкале pH. Однако к общему мнению фактически не пришли.

Число первичных стандартов в разных странах различно: от одного в Англии до 9 в ФРГ. При использовании нескольких стандартов наблюдаются некоторые отклонения от линейной зависимости E — pH. Преимущества единого первичного стандарта продолжают обсуждаться [21].

Большинством голосов (10 «за» и 7 «против») на совещании в Лиссабоне был принят единый Британский стандарт (БС — 0,05 моль/кг бифталата калия).

Однако мы считаем необходимым привести данные по проекту стандарта pH на буферные растворы ИЮПАК (табл. 1.1).

Н. П. Комарь [22, 23] предложил иной метод так называемой «юстировки» pH-метрических цепей, который, как казалось раньше, не только решает проблему создания образцовых растворов с большой ионной силой, но и открывает пути экспериментального определения коэффициентов активности отдельного вида ионов.

Сущность метода заключается в следующем. Электродвижущая сила цепи, обычно применяемой для измерения pH,

$$\text{Электрод, обратимый к } H^+ \left| \begin{matrix} HCl \\ m_{HCl} \end{matrix} \right\| KCl \left| AgCl, Ag \right. \qquad (1.III)$$

может быть представлена уравнением

$$E = E_{AgCl,Ag} - E_{H^+}^{+E_j} = E_{AgCl,Ag} - E_{0H^+} - \theta \lg m_{H^+} - \theta \lg \gamma_{H^+} + E_j. \qquad (1.12)$$

Считая хлористый водород полностью диссоциированным на ионы, можно вместо m_{H^+} в уравнение (1.12) подставить концентрацию m_{HCl}. Тогда мы приходим к уравнению

$$E = E_0^{\varnothing} - \theta \lg m_{HCl} - \theta \lg \gamma_{H^+}, \qquad (1.13)$$

где $E_0^{\varnothing} = E_{AgCl,Ag} - E_{0H^+} + E_j$. И, наконец, представляя $\lg \gamma_{H^+}$ как функцию ионной силы I в виде полинома

$$\lg \gamma_{H^+} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B\dot{a}\sqrt{I}} + bI, \qquad (1.14)$$

можно прийти к выражению для э. д. с. цепи (I.III);

$$E = E_0^{\oslash} + \frac{\theta A \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - \theta bI - \theta \lg m_{HCl}. \quad (1.15)$$

Оставляя постоянной концентрацию хлористого водорода и меняя ионную силу в растворе добавкой постороннего (фонового) электролита, например соли (KCl, KNO_3, $NaCl$), можно получить ряд значений E цепи с определенным ионным фоном.

Это позволяет, используя способ наименьших квадратов, определить постоянные уравнения (1.15) — $E_0^{\oslash}$, a и b.

Зная эти параметры, можно по уравнению (1.15) рассчитать $\lg \gamma_{H^+}$ для любой ионной силы и найти величину $pa_{H^+} = -\lg m_{HCl}\gamma_{H^+}$ для всех исследуемых растворов.

Таким образом, любой из исследованных растворов с любой интересующей нас ионной силой может быть использован для «юстировки» цепи (I.III) по этим растворам.

Достаточно один раз измерить э. д. с. цепи типа (I.III) (уже с другими электродами) в растворе с рассчитанным ранее значением pa_{H^+} для вычисления E_0, и такую цепь можно использовать для определения pa_{H^+} неизвестных растворов.

Преимуществом этого метода является то, что параметры a и b в уравнении дебаевского типа вычисляются по экспериментальным данным. При этом устраняется неопределенность при нахождении a в уравнении Дебая по методу, описанному ранее.

Однако метод, предложенный Н. П. Комарем, не лишен некоторых недостатков. Так, для определения из экспериментальных данных коэффициентов активности отдельного вида ионов он сделал допущение, что диффузионный потенциал E_j не зависит от ионной силы раствора. Поэтому полученные коэффициенты активности не могут рассматриваться как величины, найденные без каких-либо нетермодинамических допущений, т. е. нельзя считать, что pa_{H^+} стандартного раствора не содержат никаких погрешностей. Кроме того, при измерении pH исследуемых растворов не исключаются погрешности, связанные с наличием остаточных диффузионных

потенциалов, так как из двух измерений э. д. с. цепи (со стандартным раствором для определения E_0 и с исследуемым) мы фактически используем для расчета э. д. с. цепи, аналогичной цепи (1·1). При этом остаточный диффузионный потенциал ΔE_j, равный разности диффузионных потенциалов E на границах исследуемый раствор — раствор соединительного моста, соединительный раствор — стандартный раствор, искажает инструментальную величину рН.

Таким образом, применение метода Н. П. Комаря хотя и позволяет использовать в качестве стандартов растворы с известным pa_{H^+} с различными ионными силами на различных ионных фонах, но не устраняет ошибок, связанных с остаточным диффузионным потенциалом.

Кроме того, наборы таких растворов (с известным pa_{H^+} и ионными силами от ~0,01 до ~3,5 m) имеют значения pa_{H^+}, не сильно отличающиеся друг от друга (на 0,5—1,0 единиц) с абсолютными величинами — в кислой области около 2, в щелочной — около 12. Значит, по величиие pa_{H^+} они могут существенно отличаться от рН исследуемого раствора, что, в свою очередь, увеличивает остаточный диффузионный потенциал.

Оптимальным условием для определения рН исследуемых растворов и снижения остаточного диффузионного потенциала до нуля было бы равенство стандартного и исследуемого растворов по pa_{H^+}, ионной силе и составу фонов. Однако в практике измерения рН такое невозможно. Сопоставления результатов измерения рН некоторых модельных растворов, проведенные этими методами, показали, что результаты незначительно отличаются друг от друга, что и следовало ожидать, поскольку в основу положено уравнение одного типа (Дебаевское), а погрешности за счет диффузионных потенциалов различаются несущественно, и уточнения за счет величины параметра a не выходят за пределы погрешности метода (приблизительно 0,01 ед. рН).

1.4. О температурной зависимости кислотности водных растворов

Как уже говорилось, водные стандартные буферные растворы разработаны для интервала температур 278—

368 К. Измерение величины pH на практике производится в более широком температурном интервале, чему посвящены некоторые работы. Значения pa_{H^+} в большинстве работ определяли методом э. д. с. цепей с переносом и индикаторным методом, поэтому данные, полученные исследователями, не так точны, как в работах Бейтса. Вероятно, эти результаты нельзя рассматривать как величины pa_{H^+}, а скорее, можно принять за реперные отправные точки.

Анализ полученных в различных работах данных показывает, что для одних буферных растворов с ростом температуры существенно изменяется pa_{H^+}, для других эти изменения совсем малы и величины pa_{H^+} можно считать не зависящими от температуры.

П. А. Крюков и сотр. [24—26] разработали буферные системы, для которых величина pa_{H^+} не зависит от температуры в очень широком температурном интервале.

Для растворов буры наблюдаются большие изменения pH в кислую область, что связано с существенным изменением ионного произведения воды с ростом температуры [27]. Для кислых растворов температурные изменения определяются изменением констант диссоциации кислот, входящих в состав буфера [28].

Разработанные буферные растворы могут служить стандартами для получения инструментальных значений pH исследуемых растворов, которые в свою очередь согласуются с истинными значениями активности ионов водорода в зависимости от метода и методики измерения pa_{H^+}. Стандартизация измерений pH включает разработку образцовых растворов с известным значением pa_{H^+}, стандартные приемы измерений, обеспечивающих единообразие их, и за счет этого повышение точности искомых величин pH.

Возникает вопрос, насколько пригодны полученные данные о величинах $pa^{x}_{H^+}$ или $pa^{ст}_{H^{\pm}}$, чтобы судить о температурных изменениях кислотности растворов, определяемой не только концентрацией ионов водорода, но и их энергетическим состоянием. Последнее же определяется взаимодействием с другими ионами и молекулами растворителя.

Как известно, активность — изотермическая характеристика свойств растворов. Численные значения этой функции связаны с выбором стандартного состояния, от которого отсчитываются величины активности. В стандартном состоянии активность равна единице. Стандартные состояния выбираются для каждой данной температуры и для различных температур нетождественны. Это приводит к тому, что кислотность одного и того же раствора при различных температурах выражается через активность иона водорода в единицах, которые нельзя сопоставлять, так как они отнесены к различным началам отсчета.

К сожалению, эти известные термодинамические положения не отражены в литературе, посвященной вопросам кислотности.

1.5. Кислотность растворов, выраженная через реальные активности ионов водорода

В 1960 г. В. А. Рабинович и сотр. [29—31] развили представление о так называемых реальных активностях и коэффициентах активности отдельных ионов. Эти величины в отличие от обычных активностей отдельных ионов можно определить экспериментально. Реальный коэффициент активности иона определяется реальной работой переноса иона из раствора произвольной концентрации в идеальный раствор с активностью, равной единице. В эту работу включается не только изменение энергии взаимодействия иона с партнерами, но и разность электрических работ пересечения границы раздела воздух—раствор.

Если последние величины одинаковы для границ воздух — стандартный раствор и воздух — исследуемый раствор, то реальный коэффициент активности должен совпадать с обычным. В этом случае и реальные активности должны совпадать с обычными. Совпадение значений pH буферного раствора, рассчитанного по методу, использованному нами ранее, со значением, полученным из данных о Вольтовых разностях потенциалов, будет косвенным доказательством того, что величины pa_{H^+} являются объективной характеристикой кислотности растворов.

В работе [32] методом Кенрика [33] исследованы компенсирующие напряжения Вольта-цепи

$$\mathrm{Pt}\,(H_2)\,\Big|\,\text{буфер}\,\Big|\,\text{воздух}\,\Big|\,\underset{m_0}{\text{р-р HCl}}\,\Big|\,\mathrm{AgCl,Ag} \qquad (1.IV)$$

и для сравнения — цепи

$$\mathrm{Pt}(H_2)\,\Big|\,\text{буфер}\,\Big\|\,\underset{m_0}{\text{р-р HCl}}\,\Big|\,\mathrm{AgCl,\ Ag}. \qquad (1.V)$$

В табл. 1.2. представлены результаты этих исследований.

1.2. Значение э. д. с. цепи (1.V), компенсирующих эффектов Вольта-цепей (1.IV) в буферных растворах и величины pH, рассчитанные по этим данным

Состав буферного раствора	E(1.V), мВ	ε(1.IV) мВ	ε'(1.IV) мВ	pH	$pa^{p}_{H^+}$	$pa^{p'}_{H^+}$	pa_{H^+}
0,05 М тетраоксалат калия	396,4	397,2	697,5	1,67	1,68	1,68	1,68
0,01 М HCl+0,09 М KCl	422,0	422,1	720,1	2,10	2,10	2,07	2,10
Кислый тартрат калия (насыщенный при 25°C)	509,2	510,0	809,0	3,58	3,58	3,57	3,56
0,025 М K_2HPO_4+ +0,025 М NaH_2PO_4	703,6	704,1	1004,0	6,86	6,86	6,86	6,86
0,01 М $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	842,0	841,7	1140,7	9,19	9,18	9,17	9,18
0,025 А $NaHCO_3$+ +0,025 М Na_2CO_3	881,5	881,6	1183,0	9,86	9,86	9,88	—

Каждое значение э. д. с.—среднее арифметическое трех измерений, а значение компенсирующих эффектов ε — среднее арифметическое из девяти измерений. Точность измерения э. д. с. и компенсирующих эффектов при доверительной вероятности 0,95 колеблется от 0,5 до 1,0 мВ. Методика расчета состояла в том, что из каждого значения э. д. с. либо компенсирующего эффекта, измеренного в любом из буферных растворов, вычитали E или соответственно ε, измеренные в фосфатном буфере, который выбран в качестве раствора сравнения. Полученные разности подставлялись в уравнение

$$\mathrm{pH} = pa^{ф}_{H^+} \pm \frac{\Delta E}{\theta}, \qquad (1.16)$$

где $pa^{ф}_{H^+}$ — величина pH фосфатного буфера. Штрихи в табл. 1.2 относятся к измерениям в растворах с добавками нонилового спирта, который стабилизирует значения поверхностного потенциала, индексы р обозначают величины pH, полученные из компенсирующих эффектов Вольта-цепи (1.IV).

Значения функций кислотности для исследованных буферных растворов не отличаются друг от друга в пределах 0,02 ед. pH и от величины pa_{H^+}, определенной в цепях без переноса. Следует отметить совпадение данных, полученных при измерениях в цепи (1.IV) с добавками нонилового спирта и без них. Оказывая большое влияние на состояние поверхности раздела раствор—воздух (ср. ε (1.IV) и ε' (1.IV)) и изменяя существенно реальные энергии сольватации протона, нониловый спирт не изменяет (растворимость его мала) взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Совпадение $pa^{p}_{H^+}$, $pa^{p'}_{H^+}$ и pa_{H^+} показывает, что для исследованных буферных веществ разность поверхностных потенциалов незначительна и состояния поверхности стандартного (фосфатного) буфера и всех остальных тождественны даже без добавок нонилового спирта. Мало вероятно, что различия в адсорбционных потенциалах могли бы скомпенсировать погрешности за счет остаточных диффузионных потенциалов. Это значит, что в пределах исследованной области pH диффузионные потенциалы не вносят в измерения погрешности, превышающей 0,01 ед. pH и что величины pa_{H^+} стандартных растворов являются истинными активностями ионов водорода, определяемыми с погрешностью, немного превышающей указанную ранее величину.

При измерении pH произвольных растворов погрешности за счет остаточного диффузионного потенциала будут различными и оценить их трудно. К сожалению, еще нет удовлетворительной количественной теории, с помощью которой можно было бы рассчитать эти величины. В работе [20] указывается, что расчет диффузионных потенциалов по уравнениям Гендерсона и Планка дает величины, не совпадающие даже по знаку с остаточными диффузионными потенциалами, полученными по измерениям в цепях (1.I) со стандартными буферными растворами.

Если учесть, что величина диффузионного потенциала зависит от типа соединения (строения жидкостной границы), то очевидна роль стандартизации методики измерений, приводящая к единообразию получаемых результатов. К сожалению, использовать аналогичный метод для экспериментальной оценки остаточных потенциалов для растворов с ионными силами более, чем 0,1, невозможно (исключение составляет описанный метод Комаря). Это объясняется тем, что нельзя рассчитать величины pa_{H^+} в растворах с более высокой ионной силой и сопоставить величины э. д. с., экспериментально наблюдаемые в цепи (1.I) и рассчитанные по точным значениям pa_{H^+}.

Тем не менее применение Вольта-цепей открывает возможности для измерения pa_{H^+} в таких условиях, когда диффузионный потенциал вообще не осложняет определений, так как отсутствует граница раздела жидкость — жидкость. Использование труднорастворимых поверхностно-активных веществ позволяет предположить о подавлении различий в адсорбционных потенциалах на границах раздела воздух — стандартный буфер, воздух — исследуемый раствор.

Из значений компенсирующих напряжений цепи

$$\mathrm{Pt}(H_2)\left|\begin{matrix}\text{ст. буфер} \\ pa^{\text{ст}}_{H^+}=1{,}68\end{matrix}\right|^{1}\text{воздух}\left|^{2}\begin{matrix}\text{р-р } H_3PO_4 \\ m\end{matrix}\right|(H_2)\mathrm{Pt} \qquad (1.VI)$$

можно рассчитать величину pa_{H^+} раствора с большой ионной силой. В работе [34] мы исследовали компенсирующие напряжения Вольта-цепи (1.VI) в растворах фосфорной кислоты с концентрациями последней от 0,1 до ~ 20 моль·кг$^{-1}$ растворителя, насыщенных гептиловым спиртом при 298 К. pa_{H^+} растворов фосфорной кислоты рассчитывали по уравнению

$$pa_{H^+} = pa^{\text{ст}}_{H^+} + \frac{\varepsilon}{\theta}, \qquad (1.17)$$

где $pa^{\text{ст}}_{H^+}$ — значение pa_{H^+} стандартного раствора тетраоксалата калия, равное 1,68; ε — компенсирующее напряжение Вольта-цепи, измеренное методом Кенрика [33] на электрометрической установке с динамическим конденсатором.

По уравнению (1.17) определяли величины $pa^{p}_{H^+}$, так называемые реальные активности ионов водорода, и $pa^{*}_{H^+}$ (по компенсирующим напряжениям цепи в присутствии поверхностно-активных добавок), которые при условии подавления разности поверхностных потенци-

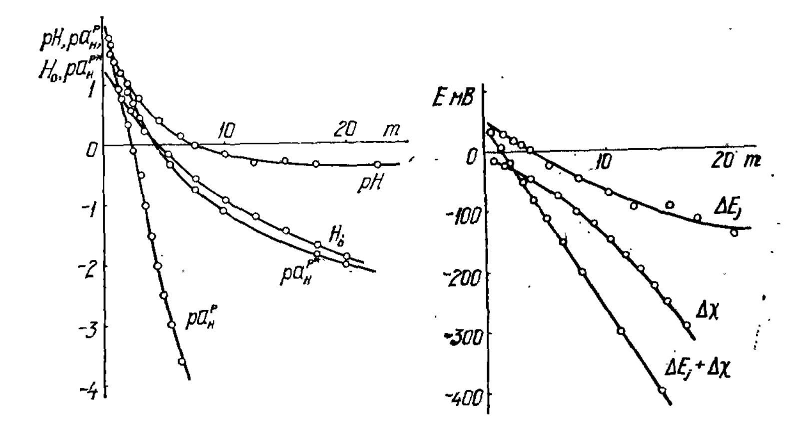


Рис. 1.1. Функция кислотности растворов H_3PO_4

Рис. 1.2. Зависимость $\Delta E_j+\Delta\chi$, ΔE_j и $\Delta\chi$ от моляльной концентрации растворов H_3PO_4

алов ($\Delta\chi$) на поверхностях раздела *1* и *2* соответствуют химической активности ионов водорода (рис. 1.1.). Для сравнения приведены инструментальные значения pH, измеренные обычным способом (цепь 1.I) по отношению к тому же стандартному раствору тетраоксалата калия, а также значения функции кислотности Хаммета H_o, которые определены спектрофотометрически с использованием 2- и 4-нитроанилина в качестве индикатора.

Величины $pa^{p*}_{H^+}$ и H_0 хорошо согласуются, позволяя надеяться, что они являются объективной количественной мерой кислотности растворов. Инструментальные величины pH и $pa^{p}_{H^+}$ (реальная активность) осложнены погрешностями: первая—за счет большого остаточного диффузионного потенциала, вторая—за счет разности поверхностных потенциалов $\Delta\chi$.

Исследование компенсирующих напряжений цепи

$$Ag, AgCl \left|^{5} \begin{matrix} KCl \\ нас \end{matrix} \right|^{3} \begin{matrix} ст.\ р\text{-}р \\ pa^{ст}_{H^+} \end{matrix} \left|^{1} возд. \right|^{2} р\text{-}р H_3PO_4 \left|^{4} \begin{matrix} KCl \\ нас \end{matrix} \right|^{6} AgCl, Ag, \quad (I.VII)$$

при разных концентрациях фосфорной кислоты дает возможность определить суммарное значение разности поверхностных потенциалов на границах *1*, *2* и остаточного диффузионного потенциала ΔE_j, равного разности диффузионных потенциалов E_j на границах *3*, *4*. Действительно,

$$\mathcal{E} = \Delta E_j + \Delta\chi, \qquad (1.18)$$

так как скачки потенциалов на границах *5*, *6* взаимно уничтожаются.

Измерение же компенсирующих напряжений в присутствии труднорастворимых поверхностно-активных веществ позволяет определить значение ΔE_j, так как, по предположению, $\Delta\chi$ в этом случае должно обращаться в нуль.

Зная суммарную величину $\Delta E_j + \Delta\chi$, ΔE_j, можно определить и $\Delta\chi$ (рис. 1.2). Концентрированные растворы H_3PO_4 (в пределах 10—15 моль·кг$^{-1}$) обладают сравнительно высоким поверхностным потенциалом (200—300 мВ), абсолютная величина которого соизмерима с величиной $\Delta\chi$ нормальных алифатических спиртов (280—300 мВ). Аномально-высокие значения $\Delta\chi$ сильных минеральных кислот исследовал еще А. Н. Фрумкин [35]. Рэндлс [36] для объяснения этого явления предлагает два возможных варианта строения поверхностного слоя кислот. По первому из них поверхностный слой состоит из ионов H_3O^+, ориентированных тремя атомами Н в сторону жидкой фазы. По второму — монослой на поверхности раствора состоит из ионных пар или ковалентных молекул, обращенных отрицательным концом диполя в сторону газовой фазы. Сам автор отдает предпочтение первому.

Ю. Ф. Рыбкин [37] отмечает, что поверхностный слой растворов сильных кислот, таких как HCl, HBr, HJ, $HClO_4$, состоит из двух подслоев. В верхнем — находятся недиссоциированные молекулы кислоты, обращенные преимущественно отрицательными полюсами

диполей в сторону газовой фазы, а в нижнем — ионные пары, разделенные молекулами растворителя. При этом анионы нижнего подслоя, расположенные ближе к поверхности, чем катионы, могут оказывать сильное электростатическое влияние на поверхность раздела раствор — воздух. Трудно сказать, в какой мере это влияние могут ослабить молекулы неионогенного поверхностно-активного вещества, вводимого в раствор с целью стабилизации поверхностного потенциала раствора.

Так как фосфорная кислота в разбавленных растворах является кислотой средней силы с преимущественной диссоциацией по первой ступени

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+, \qquad (1.19)$$

то для концентрированных растворов характерна, по-видимому, молекулярная адсорбция в поверхностном слое. При насыщении таких растворов малорастворимым молекулярным агентом, например гептиловым спиртом, двойной электрический слой, образованный диполями H_3PO_4, разрушается, а на его месте формируется монослой из молекул спирта, ориентированных углеводородным радикалом в сторону газовой фазы. Поверхность, целиком застроенная молекулами ROH в насыщенном растворе, экранирует таким образом слой диполей H_3PO_4, оттесненных с поверхности раздела, и нивелирует электростатическое воздействие этого слоя на поверхностный потенциал раствора. Если этот механизм верен, то χ-потенциал такого раствора приобретает постоянное значение, равное поверхностному потенциалу чистого спирта, и изменение компенсирующего напряжения цепи (1.VII) может быть целиком отнесено за счет изменения потенциалов жидкостных соединений — ΔE_j.

1.6. Влияние солей на кислотность растворов

Методика исследований влияния различных солей на кислотность растворов заключается в определении pH растворов с добавками различных солей, содержание которых достигает больших концентраций. Однако наличие остаточного неопределенного диффузионного потенциала не позволяет считать полученные изменения

э. д. с. лишь как результат изменения активности ионов водорода. В случае же измерения функции H_0 существенное влияние оказывает изменение коэффициентов активности форм индикаторов.

Чтобы исследовать изменения кислотности растворов под влиянием добавок солей, мы попытались использовать метод Вольтовых разностей потенциалов, применимость которого для измерения pH была показана ранее. Идея исследования заключалась в том, что изменения кислотности растворов, измеренные в Вольта-цепи типа (1.IV) при добавках солей и нонилового спирта, стабилизирующего границу раздела воздух—раствор, можно отнести лишь за счет изменения активности протона. К сожалению, нам не удалось получить надежных значений компенсирующих напряжений цепи (1.IV) в растворах с добавками нонилового спирта. По всей вероятности, эффекты высаливания приводили к каким-то явлениям, препятствующим созданию стабильного электрического состояния поверхности и в связи с этим — к нестабильности компенсирующих напряжений.

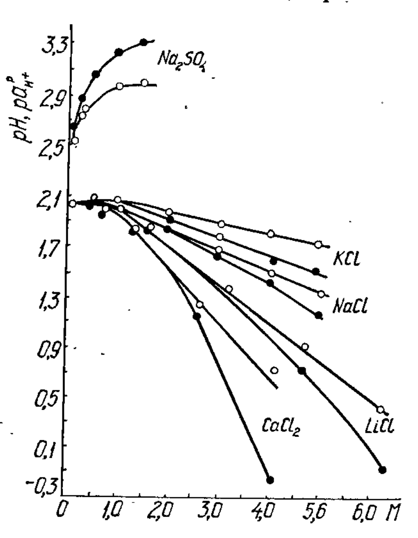


Рис. 1.3. Зависимость $pa^p_{H^+}$ и pH 0,01 м раствора HCl от концентрации добавляемых солей; О — pH; ● — $pa^p_{H^+}$

Мы измеряли только компенсирующие напряжения в отсутствие нонилового спирта и сопоставили полученные данные с данными из э. д. с. цепи типа I для растворов HCl (m=0,01), фосфатного, боратного и карбонатного буферов. Исследовали влияние добавок хлоридов лития, натрия, калия, кальция и сульфата натрия при их содержаниях от 0,1 до 4 молей в литре раствора [38], а также бромидов и иодидов натрия, калия и фто-

ридов натрия при добавках их к фосфатному буферу [39].

Анализ результатов (рис. 1.3—1.7) показывает, что во всех случаях, за исключением добавок сульфата натрия к 0,01 М HCl, кислотность растворов, измеренная

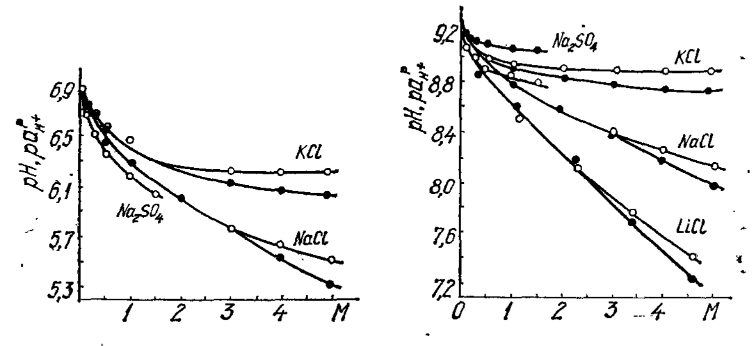


Рис. 1.4. Зависимость $pa^p_{H^+}$ и pH фосфатного буферного раствора (0,025 М K_2HPO_4+0,025 М NaH_2PO_4) от концентрации добавляемых солей; ○ — pH; ● — $pa^p_{H^+}$

Рис. 1.5. Зависимость $pa^p_{H^+}$ и pH боратного буферного раствора (0,01 М $NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$) от концентрации добавляемых солей; ○ — pH; ● — $pa^p_{H^+}$

обоими способами, возрастает. При малых концентрациях добавленной соли кривые совпадают, а затем наблю-

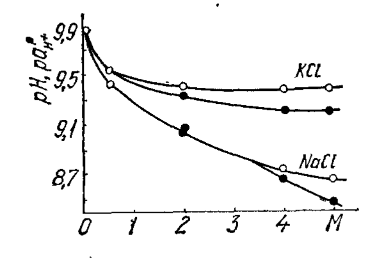


Рис. 1.6. Зависимость $pa^p_{H^+}$ и pH карбонатного буферного раствора (0,025 М $NaHCO_3$+ +0,025 М Na_2CO_3) от концентрации добавляемых солей; ○ — pH, ● — $pa^p_{H^+}$

даются расхождения и с ростом концентрации соли эти различия увеличиваются.

При одном и том же анионе (Cl^-) совпадение кривых наблюдается примерно до двухмолярного раствора соли, в четырехмолярном растворе расхождения достигают 0,4 ед. pH.

Общее изменение кислотности существенно зависит от природы катиона. Так, для 4 M хлорида кальция они составляют более двух единиц pH, а для хлорида калия—несколько десятых.

Нами установлено и это согласуется с результатами работ других авторов, что падение pH тем больше, чем

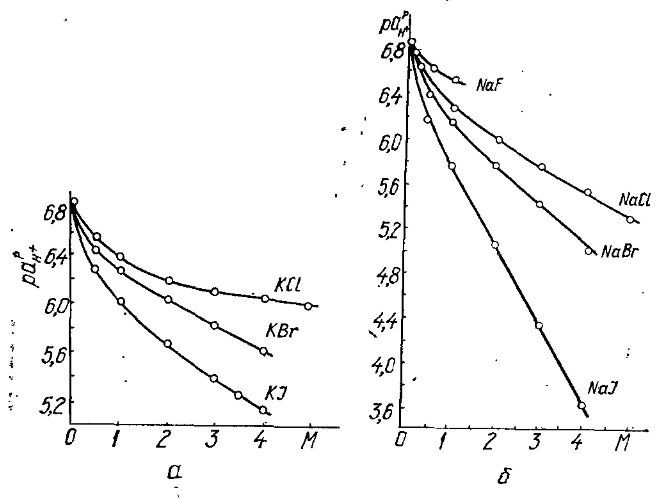


Рис. 1.7. Зависимость $pa^p_{H^+}$ фосфатного буферного раствора от концентрации добавляемых солей: *а* — катион калий; *б* — катион натрий

меньше радиус катиона и, наоборот, чем больше радиус аниона, тем больше падение pH. Изменение pH, вызванное добавками галогенидов натрия (от фторид- к иодид-иону), примерно такое же, как и при переходе от иона калия к литию с хлорид-ионом.

Результаты по величинам pH, полученным при измерении э. д. с. цепей типа (1.I), толкуются по-разному. По мнению К. Швабе, как нам кажется наиболее рациональному, главная причина снижения pH — электростатическое взаимодействие протона, заряд которого «размазан» по всему объему раствора, с катионами и анионами солей. Равномерное распределение заряда протона между всеми молекулами воды отмечает и О. Я. Самойлов [40]. Мы поддерживаем эту точку

зрения, но, очевидно, не только «размазанность» заряда протона влияет на изменение pH.

Действительно, взаимодействие протона с катионами и анионами солей приводит к энергетическим эффектам противоположного знака. Если считать, что в гидратных оболочках катиона молекулы воды повернуты к катиону кислородными атомами, то протон, присоединяющийся к этому же кислородному атому, с одной стороны, должен испытывать электростатическое отталкивание от положительного заряда катиона, а с другой стороны, испытывать пространственное затруднение, поскольку в его сторону обращены оба протона молекулы воды. Для аниона, наоборот, молекула воды обращена к нему одним из водородных атомов, и кислородный атом может, взаимодействуя с ионом водорода, образовывать некое подобие ионной пары с участием молекулы воды. Все это приводит к снижению энергии гидратации протона за счет взаимодействия с катионами и повышению — за счет аниона. Катионы таким образом, способствуют укислению растворов (снижению pH), анионы — его повышению. Эффект снижения pH для исследованных нами солей с галогенид-анионами можно объяснить тем, что радиусы катионов значительно меньше, чем анионов, и эффект уменьшения энергии гидратации превышает эффект увеличения за счет больших анионов. Подтверждает это тот факт, что фторид натрия слабо влияет на pH раствора и повышеиие pH при добавках Na_2SO_4.

В случае иона SO_4^{2-} взаимодействие осуществляется, вероятно, тем же путем по следующей схеме до образования иона HSO_4^-:

$$O_3SO^{2-}\ldots H{-}\underset{\substack{|\\ H}}{O} + {}^{+}H{-}O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow O_3SO^{2-}\ldots H{-}\underset{\substack{|\\ H}}{O}\ldots{}^{+}H{-}$$

$$-O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow O_3SO^{-}H\ldots \underset{\substack{|\\ H}}{O}{-}H\ldots \underset{\substack{|\\ H}}{O}{-}H\,.$$

Увеличивается не только энергия гидратации за счет взаимодействия с анионом, но и уменьшается число ионов водорода в растворе. Последнее, естественно,

приводит не к уменьшению, а к увеличению pH. Уменьшение энергии гидратации за счет взаимодействия с ионом натрия не может скомпенсировать большую связанность протонов. В то же время в более щелочных растворах (фосфатный и боратный буферы) добавка сульфата натрия не увеличивает pH, а наоборот, снижает, так как при pH этих растворов гидросульфат-ионы не образуются.

Схемы

```
    H  H                    H  H
     \/                      \/             H
 H    O    H            H    O    H         |
  >O(-)O<   + H3O+ →     >O(+)O<    ... O—H+
 H    O    H            H    O    H         |
     /\                      /\             H
    H  H                    H  H
```

и

```
                 H
 H               |
 |        H—O           H
 O—H(-)   H—O...+H—O<
    H        |          H
    |        H
  H—O
```

иллюстрируют то, что катионы ослабляют связь протона в его гидратах, а анионы усиливают. Это взаимодействие в растворах осуществляется в зависимости от концентрации и природы добавленной соли по-разному. В случае иона SO_4^{2-} взаимодействие можно считать химическим. В концентрированных растворах, где ион соли и H_3O^+ разделяет малое число молекул воды (вплоть до одной), взаимодействие можно рассматривать как локальный гидролиз и образование ионных пар с анионами. И чем более разбавлен раствор, тем важнее будет чистое электростатическое взаимодействие.

В очень разбавленных растворах (при малых добавках посторонней соли к раствору HCl) мы наблюдали некоторое повышение pH, что вполне закономерно с точки зрения чисто электростатических представлений. Рост ионной силы раствора уменьшает коэффициент активности ионов водорода, т. е. увеличивает pH. Затем кривая идет вниз (рис. 1.3) — кислотность, вопреки пред-

ставлениям о межионном электростатическом взаимодействии, не уменьшается, а возрастает.

Необходимо также учесть еще один эффект — эффект разрушения квазикристаллической структуры воды [40]. Разрыв водородных связей должен способствовать увеличению энергии сольватации ионов и в том числе протонов, а значит, увеличивать pH раствора. Как следует из работы К. Швабе, соли четвертичного основания не снижают pH, а наоборот, увеличивают, что не противоречит приведенной точке зрения. Анионы должны повышать pH, а большой катион — понижать в силу своих больших размеров и может даже повышать за счет эффекта разрушения.

ГЛАВА 2

КИСЛОТНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.1. Применение метода э. д. с. для исследования кислотности в неводных и смешанных растворителях

Сложность явлений, происходящих в растворах, а также необходимость изучения растворов с широким диапазоном физических и химических свойств растворителя неизбежно привлекали внимание исследователей к неводным средам. Еще в 1904 г. В. Ф. Тимофеев в своей докторской диссертации писал: «Исследование водных растворов вследствие сложности и запутанности происходящих в них явлений представляет затруднение для вывода заключений ..., для построения в будущем более общей и всеобъемлющей теории растворов необходимо начинать с изучения неводных растворов». Неводные растворители постепенно начали использовать не только для научных исследований, но и в практической деятельности. Они широко применяются в аналитической практике для улучшения условий титрования. Большое количество исследований по этому вопросу, а также создание теории применения неводных растворителей для аналитической практики связано с именами Н. А. Измайлова [41], А. П. Крешкова [42], Кольтгофа [43] и др.

В последние десятилетия неводные растворители часто используются в химической, фармацевтической, нефтеперерабатывающей промышленности, в промышленности высокополимеров и в других отраслях народного хозяйства.

На современном этапе во всем мире быстрыми темпами осуществляется переход к проведению процессов органического синтеза в неводных средах. Замена воды органическими растворителями и переход на замкнутые системы производства позволяет, во-первых, резко интенсифицировать химические процессы, во-вторых, упрощает решение проблем, связанных с очисткой сточных вод и с нарастающей нехваткой пресной воды. Поэтому понятен интерес к методам оценки кислотности неводных растворов и растворов в смешанных растворителях.

В немногочисленных работах, посвященных изучению кислотности неводных растворов, вопросы стандартизации измерений не затронуты, лишь работы Н. А. Измайлова и сотр. [44] по определению pH буферных растворов в некоторых чистых и смешанных с водой неводных растворителях, а также работы по исследованию поведения стеклянных электродов в неводных средах [45] восполняли этот пробел.

В последние годы появился ряд работ, в которых метод, предложенный Бейтсом для определения pH стандартных буферных растворов в воде, переносится без существенных изменений на неводные растворы. Это работы де-Линьи [46, 47] по смесям метанола с водой, Н. А. Измайлова, И. Д. Табагуа [48] по смесям метанола и этанола с водой, работы Бейтса и сотр. [7], Паркса и Крокфорда [49], Бакареллы [50]. Этот же метод был применен и для оценки кислотности стандартных растворов в смешанных растворителях и в смесях этанол—вода для цитратного, фосфатного и боратного буферов [51].

Имеются также работы, в которых значения pH рассчитывались по константам диссоциации кислот, образующих буферный раствор, по результатам измерения э. д. с. цепей с переносом. Результаты работ такого типа рассматривать нет смысла, так как для подобного рода расчетов использовались значения pH различных растворов, выбранных в качестве реперной точки. Выбор этих значений ничем не обоснован и, таким образом,

эти исследования не способствуют разработке унифицированных методов измерения pH и стандартизации измерений.

Подобные приемы могут быть оправданы в тех случаях, когда исследуются растворители с очень низкими диэлектрическими проницаемостями, где применение метода АНБС наталкивается на большие затруднения и любая реперная точка хороша, поскольку другие вообще отсутствуют.

2.2. Жидкостные потенциалы.

С 1960 г. появились работы, благодаря которым возникла идея использования водных стандартных буферов для измерения кислотности неводных растворов. Возможности использования этого метода для измерения pH в неводных средах базируются на исследовании жидкостных потенциалов и диффузионных потенциалов на границе соприкосновения водного и неводного растворов.

В связи с этим остановимся подробнее на вопросе о диффузионных и жидкостных потенциалах. Ранее уже было показано, что остаточные диффузионные потенциалы [7] вносят не очень существенные погрешности в значения pH в интервалах 1,68—9,18. Для растворов более кислых, более щелочных и с большой ионной силой проблема оценки диффузионного потенциала в настоящее время далека от разрешения.

Вопрос об оценке и элиминировании жидкостного потенциала, возникающего на границе раздела двух растворов — стандартного и исследуемого — при использовании метода измерения э. д. с. цепей с переносом, является очень существенным для pH-метрии как водных, так и неводных сред.

Известно, что э. д. с. цепи типа

$$\begin{matrix}\text{Электрод.} \\ \text{обратимый кН}^+\end{matrix}\left|\begin{matrix}\text{Исслед. р-р} \\ \text{pH}_x^{\text{M}}\end{matrix}\right|\Big|_a^a \text{KCl} \left|\begin{matrix}Hg_2Cl_2, Hg \\ (H_2O)\end{matrix}\right. \qquad (2.1)$$

складывается из скачков потенциала на двух электродах и скачка на границе раздела жидких фаз. В зависимости от природы растворителей в стандартном и исследуемом растворах он может быть отнесен к типу чисто диффузионных, если растворитель один, а растворы различаются лишь по составу и концентрации,

либо включает в себя и скачок электрического потенциала, связанный с различием растворителей, в которых реализуются стандартный и исследуемый растворы. В последнем случае мы будем называть такой скачок потенциала просто «жидкостным» в отличие от диффузионного.

При одном растворителе наличие диффузионного потенциала объясняется неодинаковой подвижностью катионов и анионов, в результате чего возникает разность потенциалов между разбавленным и концентрированным раствором. Этот скачок не является равновесным, но его величина в условиях стационарной диффузии может оставаться неизменной в течение длительного времени.

По Нернсту значение изменения изобарно-изотермического потенциала при пропускании обратимо и изотермически одного фарадея электричества через диффузный слой определяется выражением

$$dG = \sum_i m_i d\mu_i \quad \text{или} \quad dG = RT\sum_i m_i d\ln a_i. \qquad (2.1)$$

Если доля тока, переносимого данным сортом ионов, — t_i, то отношение $\frac{t_i}{z_i}$ будет равно числу грамм-эквивалентов переносимого вещества и

$$dG = RT\sum_i \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i. \qquad (2.2)$$

В то же время

$$dG = -FdE. \qquad (2.3)$$

Отсюда получаем, что

$$E = -\frac{RT}{F}\int_{a_1}^{a_2} \sum \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i. \qquad (2.4)$$

Из уравнения следует, что диффузионный потенциал является сложной функцией активности и чисел переноса разных видов ионов в промежуточном слое.

В связи с этим не удивительно, что Гугенгейм [4] пришел к заключению: из э. д. с. концентрационного элемента нельзя точно определить активность или химический потенциал отдельного иона, так как диффузионные потенциалы не могут быть рассчитаны без предва-

рительного знания индивидуальных ионных активностей.

Попытки расчета диффузионных потенциалов на основании каких-либо нетермодинамических допущений известны. Они базируются на том, что либо интегрирование уравнения производится для идеальных условий, либо на расчете (на основании этих допущений) активности отдельного иона, например иона водорода.

Гендерсон дал уравнение для

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{u_i}{z_i} (c_0'' - c_i')}{\sum_i (c_i'' - c_i')} \ln \frac{\sum_i c_i' u_i'}{\sum_i c_i'' u_i''}, \qquad (2.5)$$

где c' и c'' — концентрация в растворе 1 и 2; u_i и z_i — подвижности и заряды ионов.

На основании того, что диффузионный потенциал зависит от различия в подвижностях ионов, элиминирование E_j производится введением промежуточного концентрированного раствора электролита с одинаковыми подвижностями ионов.

Однако, как показали Хамер и Акри [52], пренебрежение поправками на неидеальность приводит к тому, что неучет диффузионного потенциала вносит меньшую погрешность в величину pH, чем его учет по уравнению Гендерсона.

По-видимому, все сказанное выше относится и к измерениям в неводных растворах. Однако при этом следует учесть, что различия в подвижностях ионов в ряде чистых неводных растворителей и особенно в смешанных с водой средах значительно меньше, чем в воде. Об этом говорят данные по подвижностям иона водорода. Так, известно [53], что аномально высокая подвижность протона в чистых спиртах сохраняется, но в значительно меньшей степени. В смесях спиртов с водой процент эстафетной составляющей значительно меньше, чем в чистых растворителях, а для некоторых смесей — совсем ничтожен. Поэтому можно ожидать, что диффузионные потенциалы в ряде растворителей будут меньше, чем в воде.

В неводных растворителях для элиминирования диффузионных потенциалов могут применяться те же приемы, что и в воде. Для этой цели используются хорошо

растворимые литиевые соли [54—56]. Однако данных о подвижностях ионов в неводных растворах очень мало, поэтому главным критерием для применимости соли в качестве моста, элиминирующего диффузионный потенциал, является ее растворимость.

Применяя водный электрод сравнения (вспомогательный) при измерении pH в неводных средах или водный стандартный буфер, наблюдается не только диффузионный, но и фазовый потенциал на границе соприкосновения двух растворов в различных растворителях.

Первые работы по изучению жидкостных потенциалов такого типа были выполнены в 1914 г. Гиббонсом и Гетманом, затем Изгарышевым. Для расчетов использовалось уравнение Гендерсона. В применении к измерению pH в неводных средах исследование проведено Конантом и Хеллом [54]. Оценку жидкостного потенциала на границе уксуснокислый исследуемый раствор—насыщенный раствор KCl в воде, разделенные насыщенным раствором LiCl в уксусной кислоте, они производили на основании допущения, что изменение стандартного потенциала хлоранилового электрода при переходе от уксусной кислоты к воде равно 148 мВ. Это результат того, что при таком условии рассчитанные из измерений константы диссоциации пиридина в уксусной кислоте и уксусной кислоты в воде будут равны. Последнее обстоятельство не представляется нам очень убедительным.

Ряд исследователей считает, что жидкостный потенциал не может быть большим (например, Бродский [57]). В 1967 г. К. Швабе и Грислер [58] исследовали цепи с переносом в смесях метанола, пропанола-2, диоксана и ацетона с водой, применяя в качестве электрода сравнения ртуть-ацетатный электрод в 98%-ном метаноле и водный каломельный электрод, а в качестве индикаторного электрода — стеклянный. Приведенный ими в работе материал по э. д. с. цепей при различных комбинациях электродов они интерпретируют как доказательство малости скачка жидкостного потенциала на границе раздела водного и неводного растворов. По нашему мнению, их утверждения не обоснованы, поскольку не учтены общеизвестные положения о том, что приведенная ими величина комбинированной э. д. с. должна равняться нулю. Полученные в эксперименте малые

абсолютные значения этой величины с разными знаками подтверждают то положение, что это статистический нуль. Ответить, чему равны слагаемые при условии, что сумма равна нулю, весьма трудно. Аналогичную точку зрения по поводу этой работы высказали Альфенар и де-Линьи [59].

Как показано в работах Бейтса [7], величина жидкостного потенциала цепи с переносом, включающей границу раздела вода — неводный растворитель, удовлетворительно воспроизводима. При наличии значений pH растворов в воде и неводном растворителе, установленных независимыми методами, можно из измерений э. д. с. определить величину

$$\Delta = E_j + \lg\gamma_{0\,\text{МН}^+}, \qquad (2.6)$$

где E_j — жидкостный потенциал; $\lg\gamma_{0\,\text{МН}^+}$ — первичный эффект среды для протона.

Стабильность жидкостных потенциалов исследовали многие ученые. Де-Линьи и Альфенар [60] в смесях метанол — вода определили E_j в разбавленных растворах галоидных солей из э. д. с. ячейки

$$\text{Ag, AgГ}\left|\begin{matrix}\text{МеГ}\\ H_2O\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{МеГ}\\ \text{метанол—вода}\end{matrix}\left|\text{AgГ, Ag,}\right. \qquad (2.11)$$

предварительно рассчитав $\lg\gamma_{0\,\text{МН}^+}$ из полученных ими данных в работе [61].

Гутбецаль и Грюнвальд [62] определили E_j в этанол-водных смесях, использовав свои значения $\lg\gamma_{0\,\text{МН}^+}$. Они пришли к заключению, что до 35% спирта в спиртоводной смеси E_j имеет небольшие значения, а при более высоких содержаниях этанола E_j быстро растет и для чистого спирта принимает значение 139 мВ.

Коэтзи и Кемпьен [63] оценили значение потенциала жидкостного соединения на границе вода — ацетонитрил. Оценить стабильность E_j пытался также О. Попович [64]. Он показал, что величина жидкостного потенциала не так мала и может достигать 100 и более милливольт. Однако полученные им величины зависят от того, какие значения первичного эффекта среды были использованы. В связи с этим на современном этапе нет единого мнения о величинах жидкостных потенциалов на границах раздела вода — неводный растворитель. Но

устойчивость этих значений, воспроизводимость э. д. с. цепей с жидкостными границами типа вода — неводная среда, бесспорно, имеют место и использование изменений э. д. с. такого типа цепей для определения pH неводных сред возможно.

Как следует из обзора литературы, большинство исследователей ограничиваются растворителями с относительно высокими диэлектрическими проницаемостями. Для них еще справедливы допущения о полной диссоциации солей в относительно разбавленных растворах, а также допущения о возможности использования уравнения Дебая для расчета коэффициентов активности отдельного иона. В случае неполной диссоциации указанный метод существенно осложняется.

Осложнения появляются даже в растворителях с высокими диэлектрическими проницаемостями. Так, например, практически невозможно использовать для стандартных буферных растворов те вещества, из которых готовятся буферы в воде. Это обусловлено их плохой растворимостью. Почти совсем не изучен вопрос об элиминировании диффузионных потенциалов, о применении различных мостов для жидкостных соединений при измерениях в цепях с переносом. Нет достаточного количества данных о константах диссоциации электролитов.

Таким образом, решить проблему измерения кислотности неводных растворов можно различными путями: 1) создать набор стандартных буферов в каждом заданном растворителе и использование их для измерений в цепях с переносом; 2) разработать методику измерения в цепях с переносом с использованием в качестве стандартных буферных растворов в воде. Эти два пути и реализуются сейчас на практике и в некоторой степени дополняют друг друга.

В перспективе при возможности использования водных стандартных буферных растворов разработка стандартов pH в неводных средах не окажется бесполезной.

Мы считаем, что калибровка датчиков pH (электродных систем), исследование водородной функции стеклянных электродов не могут быть выполнены без стандартных либо образцовых растворов в заданном растворителе.

Метод э. д. с. как наиболее точный и наиболее подходящий для целей автоматизации контроля и регулирования производственных процессов может быть эффективно использован для разработки стандартных буферных растворов и методики измерения pH в неводных средах различной химической природы при различных физических свойствах растворителей и их смесей. Накопление данных о pH для буферов в различных растворителях — важная практическая задача.

Как уже говорилось, описанные исследования относились, главным образом, к растворителям с достаточно высокими диэлектрическими проницаемостями, поэтому разработка методики и определения pa_{H^+} стандартных буферов в растворителях, где имеет место неполная диссоциация, до сих пор очень важна.

2.3. Экспериментальные исследования кислотности растворов в неводных и смешанных растворителях

2.3.1. Измерение pH неводных растворов с использованием стандартов в том же растворителе

Как мы подчеркивали, из экспериментальных методов определения pH растворов метод э. д. с. наиболее точен и удобен для решения поставленной задачи. Разработка теории стеклянных электродов и их широкое внедрение в практику также свидетельствует о том, что этот метод и в дальнейшем будет применяться при использовании неводных растворов. И, наконец, возможности использования этого метода для автоматического контроля и регулирования определяют окончательно выбор метода э. д. с.

В связи с тем что измерения pH в неводных растворах, как и в водных, представляют собой сопоставление свойств индикаторных веществ в растворах с известным значением pa_{H^+} и с неизвестным, эффективны разработка буферных образцовых растворов и определение в них величин pa_{H^+}.

В табл. 2.1—2.4 представлены некоторые литературные данные о значении pa_{H^+} буферных растворов в различных смесях (вода — метанол [7], вода — этанол [7], вода — ацетонитрил [65]) и чистый нитрометан [66].

2.1. Значения pa_{H^+} некоторых буферных растворов в смесях метанола с водой, T=298 K

Массовое содержание этанола, %	$H_2C_2O_4$ 0,01 $NH_4HC_2O_4$ 0,01 моль/л	Янтарная кислота 0,01, янтарнокислый литий 0,01 моль/л	$KH_2C_6H_5O_7$ 0,022 HCl 0,011 моль/л	KH_2PO_4 0,025 NaOH 0,0125 KCl 0,005
0	2,15	4,12	3,06	6,97
10	2,19	4,30	3,20	7,19
20	2,25	4,48	3,53	7,42
30	2,30	4,67	—	—
40	2,38	6,87	—	—
50	2,47	5,07	—	—
60	2,58	5,30	—	—
70	2,76	5,57	—	—
80	3,13	6,01	—	—
90	3,73	6,73	—	—
100	5,79	8,75	—	—

Примечание. При 100%-ном содержании метанола салициловая кислота 0,01, салицилат натрия 0,01 моль/л pa_{H^+}=7,53.

2.2. Значения pa_{H^+} буферных растворов в смесях этанола с водой, концентрация, моль/л

Массовое содержание этанола, %	CH_3COOH (m_1) CH_3COONa ($m^1/_2$) $NaCl$ ($m^1/_4$) m_1	pa_{H^+}	$H_2C_2O_4$ 0,01 $LiHC_2O_4$ 0,01	Янтарная кислота 0,01, кислый янтарнокислый литий 0,01	Салициловая кислота 0,01, салицилат 0,01	Диэтилбарбитуровая кислота 0,01, диэтилбарбитурат 0,01
0	0,0201	4,41	2,14	4,12	—	—
16,2	0,0206	4,64	—	—	—	—
30	—	—	2,32	4,70	—	—
33,2	0,0212	4,99	—	—	—	—
50	—	—	2,51	5,07	—	—
52,0	0,0221	5,40	—	—	—	—
71,9	—	—	2,98	5,71	—	—
73,4	0,0234	6,07	—	—	—	—
85,4	0,0242	6,65	—	—	—	—
100	—	—	—	—	8,32	13,33

Для растворителей с относительно высокими и средними диэлектрическими проницаемостями можно воспользоваться при определении pa_{H^+} стандартных растворов методикой, рекомендованной АНБС.

2.3. Значения pa_{H^+} буферных растворов в смесях ацетонитрила с водой, T=298К

Объемное содержание ацетонитрила, %	Образцовые растворы			
	Ацетатный буфер	Хлоруксусный буфер	0.002 М р-р HCl	0,02 М р-р HCl
10	4,18	3,11	2,65	1,68
20	4,42	3,33	2,60	1,61
30	4,71	3,67	2,54	1,76
40	4,99	3,98	2,48	1,49
50	5,34	4,31	2,40	1,42
60	5,74	4,71	2,30	1,32

2.4. Значения pa_{H^+} буферных растворов в нитрометане

Пикриновая кислота	$2,727 \cdot 10^{-3}$ М	$7,692 \cdot 10^{-4}$ М	$3,636 \cdot 10^{-3}$ М	$3,636 \cdot 10^{-4}$ М
Пикрат дифенилгуанидина	$9,091 \cdot 10^{-4}$ М	$2,308 \cdot 10^{-3}$ М		
Пикрат тетрабутиламмония			$3,636 \cdot 10^{-4}$ М	$3,636 \cdot 10^{-4}$ М
pa_{H^+}	7,07	7,74	6,90	8,78

Не останавливаясь на деталях эксперимента, следует отметить особую тщательность очистки и осушки растворителей в случае, если измерения проводятся в чистых неводных средах, а также необходимость тщательности очистки веществ, употребляемых для приготовления буферных растворов.

Во всех случаях, когда позволяет растворимость, нужно использовать для приготовления буферов те вещества, которые уже были применены для создания наборов водных стандартов. Если растворимость их слишком мала, используются вещества, которые могут быть очищены наиболее простыми методами и могут просто сохраняться в чистом виде. Это требование определяется удобством их применения и является залогом надежности результатов.

При измерениях э. д. с. в качестве элементов компенсационной схемы используются высокоомные потенциометры типа ППТВ либо Р-307, гальванометр типа М-192, нуль-инструменты — pH-метры разных марок.

Эта аппаратура позволяет производить измерения с точностью до 0,1 мВ. Термостатирование необходимо осуществлять в ультратермостатах. Вспомогательные электроды следует изготовлять по описанным методикам [67].

2.5. Стандартные э. д. с. цепи (1.II) по данным литературы

Растворитель	E_0, В	Литература
Смеси этиленгликоля с водой (% по массе этиленгликоля)		
10	0,2151	[70]
30	0,2030	
50	0,1896	
70	0,1689	
90	0,1183	
100	0,0235	
Смеси ДМСО с водой (% по массе ДМСО)		
20	0,2199	[71]
40	0,2177	
60	0,2117	
80	0,1771	
60	0,2130	[72]
80	0,1820	

18% H_2O — 82 (% по массе) диоксана — 0,0614

Примечание. Сводка значений E_{0i} до 1959 г. дана в книге Робинсона и Стокса [69].

Как отмечалось в гл. 1, для определения pa_{H^+} стандартного буферного раствора по методу АНБС необходимо знать стандартный потенциал водородхлорсеребряной цепи (1.II). В средах с относительно высокими и средними диэлектрическими проницаемостями (ε) определение этих величин производилось по методу Харнеда, сущность которого заключается в экстраполяции величин $E_0'=E+\theta \lg m$ как функции $\sqrt{m}$ на нулевое значение m [68]. В табл. 2.5 приведены некоторые литературные данные по стандартным э. д. с. цепи (1.II) при 298 К, а в табл. 2.6 — наши данные. (Парциальное давление водорода приведено к 1 атмосфере).

Примеры экстраполяционного определения E_{0i} для различных растворителей даны на рис. 2.1—2.4. Рассчитывали E_{0i} по способу наименьших квадратов с довери-

2.6. Стандартные электродвижущие силы цепи (1.II) в различных растворителях 298 К (в моляльной шкале)

Растворитель	Массовое содержание 1-го компонента, %	E_0, В	Растворитель	Массовое содержание 1-го компонента, %	E, В
Метанол — вода	0	0,2224	Диметилсульфоксид — вода	10	0,2208
	20	0,2110		20	0,2203
	30	0,2053		30	0,2198
	40	0,1971		40	0,2190
	50	0,1883		50	0,2166
	60	0,1790		60	0,2133
	80	0,1470		70	0,2033
	90	0,1090		80	0,1818
	100	—0,0101		90	0,1389
Этанол — вода	10	0,2140		100	0,0408
	40	0,2074	Диметилформамид — вода	48,60	0,1715
	72	0,1518			
	88,5	0,1000		68,95	0,1395
	83,5	0,0720		89,55	0,0615
	95,8	0,0530		100	0,0465
	98,0	0,028	Диметилацетамид—вода		
	100	—0,074		30	0,2362
Пропанол-2—вода	20	0,2061		50	0,2340
	50	0,1791	Бензиловый спирт	100	—0,163
	70	0,1399			
	90	0,0526	Этиленгликоль — вода		
	100	—0,1152		30	0,2030
Бутанол	100	—0,132		50	0,1896
и -Бутиловый спирт	100	—0,134		70	0,1689
				90	0,1183
и-Амиловый спирт	100	—0,134			
				95	0,0917
Ацетон — вода	10	0,2140		100	0,0233
	30	0,2000	Муравьиная кислота	100	—0,2399
	50	0,1698			
	70	0,1188			

Рис. 2.1. Зависимость E_0' от $\sqrt{m}$ и E'' от m в смесях с водой при T=298K; *а* — 50% ацетона; *б* — 20% пропанола-2; *в* — 95% этиленгликоля; *г* — 50% диметилсульфоксид

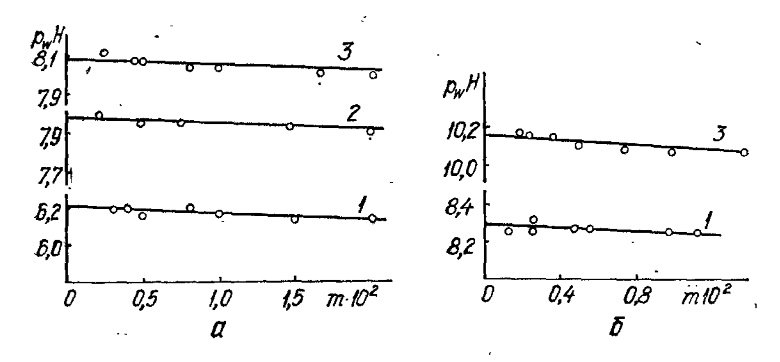


Рис 2.2. Концентрационная зависимость p_wH салицилатного (*1*), бензоатного (*2*) и ацетатного (*3*) буферов в системе пропанол-2 — вода; массовое содержание пропанола-2 — 90% (*а*), 100% (*б*)

тельной вероятностью 0,95; величины p_wH (уравнение (1.9)) определяли по значениям э. д. с. водородхлорсеребряной цепи (1.II), E_{0i} и концентрации хлорид-иона, которую принимали равной аналитической кон-

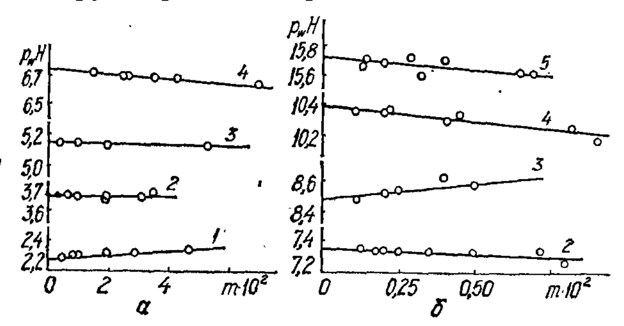


Рис. 2.3. Концентрационная зависимость p_wH тетроксалатного (*1*), салицилатного (*2*), бифталатного (*3*), бифталатного полунейтрализованного (*4*), фенолятного (*5*) буферов в системе ацетон—вода; массовое содержание ацетона 30% (*а*), 90% — (*б*)

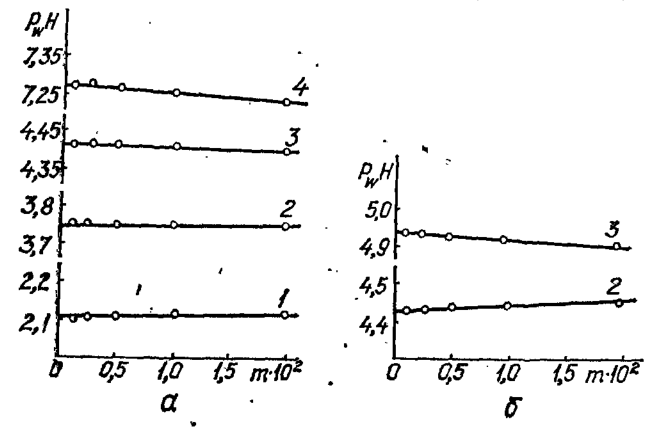


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость p_wH тетраоксалатного (*1*), гидротартратного (*2*), *о*-гидрофталатного (*3*), фосфатного (*4*) буферов в системе этиленгликоль—вода; *а* — 10% этиленглнколя, *б* — 50%

центрации добавленного в буфер хлорида щелочного металла.

Величины p_wH^0 определяли экстраполяцией p_wH на нулевую концентрацию Cl^- с обсчетом прямых по мето-

ду наименьших квадратов (см. рис. 2.2—2.4). В качестве растворителей выбрали системы: пропанол-2—вода [73], ацетон — вода [74], этиленгликоль — вода [75], диоксан — вода [76, 77], диметилформамид — вода [78], диметилсульфоксид—вода [79], диметилацетамид — вода [80], пропанол-2 — диоксан [81]. Выбор таких систем в значительной мере определяется применимостью этих растворителей в практике научных исследований в фармацевтической промышленности, промышленности органического синтеза и др.

Применяемый нами метод измерения не требует знания констант диссоциации, так как расчет основан на использовании экспериментально определяемой величины $p_wH^o = \lg a_{H^+} - \lg\gamma^0_{Cl^-}$ (см. уравнение (1.10)). Чтобы получить $\lg\gamma^0_{Cl^-}$ необходимо знать ионную силу буферного раствора, в которую вносят свой вклад и ионы водорода. Однако этот вклад существенен только для кислых растворов, в которых концентрация иона водорода соизмерима с концентрацией буферной соли, как правило, полностью диссоциированной в рассматриваемых пока растворителях. Для остальных же буферных растворов вклад в ионную силу совершенно ничтожен и эти поправки при определении ионной силы не учитывались. Для кислых растворов вклад в ионную силу может быть учтен по величине p_wH методом последовательных приближений.

Полученный нами материал по величинам pa_{H^+} для указанных растворителей существенно пополнил данные литературы по этому вопросу. Сведения о pa_{H^+} в смесях ацетон — вода, диоксан — вода использованы в практике для разработки методов контроля процессов органического синтеза (НИОПиК) и в ряде других работ.

Однако и для упомянутых здесь некоторых растворителей величины pa_{H^+} определялись по методу, рекомендованному АНБС. В исследованных чистых неводных растворителях (пропаноле-2) нельзя пользоваться допущением о полной диссоциации хлористого водорода, хлоридов щелочных металлов и солей кислот, образующих буферную смесь. Для ряда смесей неводных растворителей с водой, содержащих 90% ацетона, 82% диоксана, это допущение также не соответствует действительности.

В связи с этим и метод, основанный на таких допущениях, не может применяться для определения величин pa_{H^+}. Уже при определении стандартных э. д. с. водородхлорсеребряной цепи в связи с неполной диссоциацией хлористого водорода появляются большие осложнения.

При наличии данных о константах диссоциации HCl можно пытаться найти степень диссоциации α и экстраполяцией величины

$$E'_0 = E + 2\theta \lg m\alpha \tag{2.7}$$

определять E_{0i} значение, отвечающее состоянию полной диссоциации в стандартном растворе.

Так, Харнед [68] пробовал рассчитать величины α из уравнения

$$\alpha = \frac{1}{2}\left[-\frac{k}{\gamma^2 m} \pm \sqrt{\frac{k^2}{\gamma^4 m} + \frac{4k}{\gamma^2 m}}\right]. \tag{2.8}$$

Но так как коэффициенты активности, входящие в это уравнение, неизвестны, то остается лишь путь последовательных приближений. При этом коэффициенты активности для первого приближения рассчитываются по уравнению Дебая, а ионная сила, которая определяется величиной α, приравнивается аналитической концентрации.

Как видно, даже при наличии констант диссоциации определить E_{0i} очень трудно. Значения же констант диссоциации, полученные другими методами, как известно, не всегда совпадают с таковыми, определенными методом э. д. с.

А. М. Сухотин [82] представил выражение для э. д. с. водородхлорсеребряной цепи в виде

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln C - \frac{RT}{F} \ln (1-\alpha)\gamma_{HCl}, \tag{2.9}$$

откуда следует, что E_0 равно э. д. с. цепи в растворе с концентрацией недиссоциированной части электролита, равной 1, что в растворах конечной концентрации э. д. с. является сложной ее функцией. При малых концентрациях зависимость E от $\lg C$ должна представлять прямую, имеющую тангенс угла наклона 118 мВ.

Исследовав в очень разбавленном растворе HCl в *н*-бутаноле, А. М. Сухотин получил наклон прямой, близкий к теоретическому, и значение E_{0i}, совпадающее с ранее полученным нами [83]. Однако в растворителях с более низкими диэлектрическими проницаемостями получить теоретический наклон без введения поправки на коэффициенты активности практически невозможно, так как нельзя точно измерить э. д. с. в очень разбавленных растворах ($\alpha \to 1$). Это означает, что даже при наличии константы диссоциации HCl нельзя рассчитывать на определение E_{0i}. Тем не менее А. М. Сухотин считает, что и в этом случае целесообразно использовать метод электропроводности для определения констант диссоциации исследуемых электролитов и использование последних для оценки E_{0i}.

Определение констант диссоциации методом электропроводности в средах с низкими диэлектрическими проницаемостями связано с большими трудностями.

Не останавливаясь на недостатках расчета констант диссоциации по Фуоссу и Краусу, а также метода Шедловского, необходимо отметить, что расчет констант диссоциации, выполненный А. М. Сухотиным с использованием для оценки электропроводностей при бесконечном разведении (λ_0) правила Вальдена-Писаржевского, нельзя признать обоснованными.

Анализ зависимости э. д. с. водородхлорсеребряной цепи от активности ионов в растворах, а также равновесия диссоциации HCl позволяет заключить, что из значения э. д. с. экстраполяционными методами можно найти E_{0i} и константы диссоциации хлористого водорода [84].

Рассматривая одновременно выражение для э. д. с. водородхлорсеребряной цепи

$$E = E_{0i} - \theta \lg a_{H^+} + a_{Cl^-} \quad (2.10)$$

и выражение для константы диссоциации HCl

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{(1-\alpha)\, m \gamma_{HCl}}, \quad (2.11)$$

приходим к соотношению

$$E = E_{0i} + \theta pK_a - \theta \lg (1-\alpha) \gamma_{HCl} - \theta \lg m, \quad (2.12)$$

где m — общая аналитическая концентрация HCl; γ_{HCl} — коэффициент активности недиссоциированной части.

Обозначая независящие от концентрации величины

$$E_{0i} + \theta pK_a = E_0^*, \qquad (2.13)$$

получаем

$$E = E_0^* - \theta \lg (1 - \alpha) \gamma_{HCl} - \theta \lg m. \qquad (2.14)$$

Из этого выражения следует, что в растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями, когда $\alpha \ll 1$, должна осуществляться линейная зависимость между E и $\lg m$ с теоретическим тангенсом угла наклона при условии, что коэффициент активности молекулярной части равен или близок единице. Тогда уравнение (2.14) примет вид

$$E = E_0^* - \theta \lg m. \qquad (2.15)$$

Значение E_0^* можно определить непосредственно из экспериментальных данных. Если при этом удается установить E_{0i}, то по соотношению (2.13) находим константу диссоциации HCl. Таким образом, только по измерениям э. д. с. в благоприятном случае можно рассчитать E_{0i} и константу диссоциации.

Как правило, выяснить по экспериментальным данным значение E_{0i} не удается и для его оценки при наличии величины E_0^* необходимо иметь значение pK_a, полученное из независимых экспериментальных исследований. Исходя из того положения, что в принципе для расчета величин E_{0i}, pK и E_0^* не требуется никаких дополнительных данных, кроме э. д. с. водородхлорсеребряной цепи, мы попытались при наличии экспериментальных данных по E_0^* найти величину E_{0i} без использования литературных значений pK_a.

Для этого по уравнению (2.14) (считая $\gamma_{HCl} = 1$) вычислены значения α и по ним рассчитаны концентрационные константы диссоциации K_c, а экстраполяцией $\lg K_c$ на нулевую ионную силу определены термодинамические константы диссоциации — pK_a. Далее по соотношению (2.13) вычислены E_{0i}.

В табл. 2.7 приведены данные литературы о константах диссоциации HCl в некоторых растворителях. Для сравнения даны значения этих величин, полученные

2.7. Значения pK хлористоводородной кислоты в различных растворителях, T=298K

Растворитель	ε	pK (данные литературы)	pK (наши данные)
1	2	3	4
Метанол	31,5	1,23	
Этанол	24,3	1,95	1,97
Смеси этанола с гексаном (% по массе этанола)			
82,5	14,9	2,24	
76	17,6	2,37	
70	15,9	2,64	
60	13,2	2,91	
55	11,0	3,26	
45	9,1	4,92	
20	3,5	6,36	
Этанол (47% по объему) — бензол (47%) — вода (6%)	12,8	3,04	3,06
Этанол (50%)) — бензол (50%)	11,0	4,21	4,21
Этанол (25%) — бензол (75%)	4,1	5,24	5,24
Бутанол	17,1	2,89	
Изобутиловый спирт	17,7	3,83	
Изоамиловый спирт	14,7	3,40	
Гексиловый спирт	12,5	3,35	
Гептиловый спирт	11,1	3,89	
Смеси бутанол — гексан (% по массе бутанола)			
100	17,3	2,27	
70	10,1	4,85	
40	4,77	8,77	
25	2,85	12,52	
12,65	2,16	17,23	
0	2,08	18,40	
Муравьиная кислота	57,0	0,89	
Уксусная кислота	6,3	5,40	
Масляная кислота	2,4	13,32	
Ацетон	19,1	4,0	4,47
Ацетон (90%) — вода (10%)	24,0	2,47	
Пиридин	12,5	5,4	
Аммиак	21,0	2,9	
Диметилформамид	36,7	3,55	
Смесь диоксана с водой (% по массе диоксана):			
20	61,86	0,26	
45	40,20	1,0	
70	17,69	1,10	

1	2	3	4
70	16,72	1,16	
82	9,53	3,70	
Смесь дибутилфосфата с водой (молярная доля H_2O, %)			
0,02	—	5,73	
0,04	—	5,05	
0,06	—	4,35	
Бензонитрил	25,2	3,60	
Диметилсульфоксид	—	3,06	
Смесь муравьиной и уксусной кислот	18,5	2,5	
Пирролидон-2	—	2,8	

описанным методом. Как видно, результаты хорошо совпадают.

Изучение зависимости э. д. с. водородхлорсеребряной цепи от $\lg m$ для растворов HCl в ацетоне и смесях этанола с бензолом (рис. 2.5) показало, что в опреде-

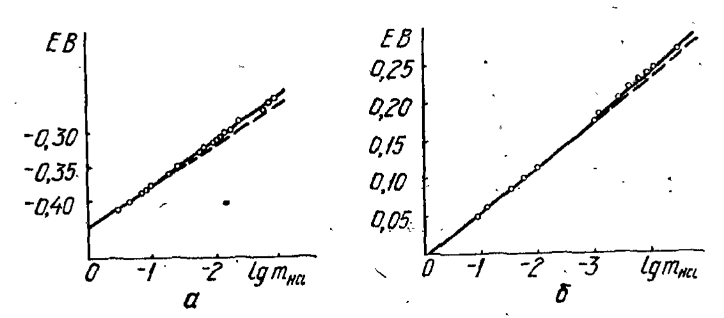


Рис. 2.5. Зависимость э. д. с. водородхлорсеребряной цепи от $\lg m_{HCl}$: *а* — в ацетоне; *б* — в смеси этанол (82,1%), бензол (17,9%)

ленных областях концентраций имеет место линейная зависимость $E=f(\lg m)$ с теоретическим углом наклона 59 мВ (пунктирная линия). Из анализа зависимости pK_c от корня квадратного из ионной концентрации (рис. 2.6) видно, что тангенс угла наклона прямых $pK_c=f(\sqrt{m\alpha})$ близок к значению, предсказываемому теорией Дебая. Это говорит о том, что в исследуемых растворителях при малых ионных силах достаточно хорошо выполняется закон Дебая. Можно также прийти

к выводу, что коэффициенты активности молекулярной части равны единице в исследуемой области концентраций.

Для ряда других растворителей зависимость E от $\lg m$ оказалась более сложной. На кривой $E=f(\lg m)$ отсутствует линейный участок с теоретическим углом наклона в области относительно низких значений концентраций, при которых мало вероятны существенные отклонения коэффициента активности молекул (γ_{HCl}) хлористого водорода от единицы. Мы считаем, что такой ход зависимости $E=f(\lg m)$ связан с тем, что значения степени диссоциации еще не настолько малы по сравнению с единицей, чтобы ими можно было пренебречь.

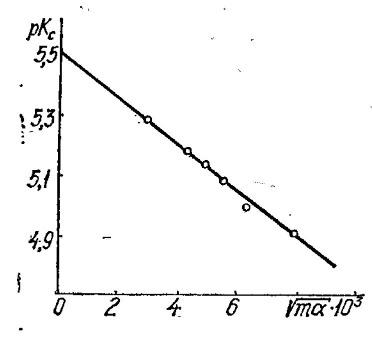


Рис. 2.6. Зависимость pK_c HCl от $\sqrt{m\alpha}$ в смеси этанола с бензолом (мольное содержание этанола 66,8%)

Качественно это подтверждается ходом кривых. В этих случаях мы не имели возможности оценить величины E_0^* непосредственно из экспериментальных данных.

Как следует из уравнения (2.14), вариации величины E_0^* должны приводить к наборам степеней диссоциации (при различных концентрациях), отвечающих задаваемым величинам E_0^*. Один из этих рядов степеней диссоциации отвечает действительному состоянию систем. Однако мы не знаем, какой ряд и какой величине E_0^* он отвечает. Таким образом, нельзя однозначно решить вопрос о выборе величины E_0^* и ряда степеней диссоциации, по которым можно было бы определить константу диссоциации и соответственно величины E_{0i}. При этом лишь можно получить наборы значений $E_0' = E+2\theta \lg m\alpha$, соответствующие наборам величин α для разных концентраций HCl при фиксированных значениях E_0^*. Расчеты показали, что все величины E_0' с уменьшением концентрации стремятся в пределе к величине E_{0i}. Это следует из того, что величина $E_{0i}=$

$=E+2\theta \lg m\alpha = E_{0i} - 2\theta \lg \gamma_{\pm}$ при бесконечном разведении в принципе должна обращаться в E_{0i}, так как средний ионный коэффициент активности должен стремиться к единице.

При правильном выборе ряда степеней диссоциации в разбавленных растворах, для которых справедливо соотношение Дебая $\lg\gamma_{\pm} = -A\sqrt{m\alpha}$, следует ожидать, что зависимость $E_0' = f(\sqrt{m\alpha})$ будет линейной с тангенсом

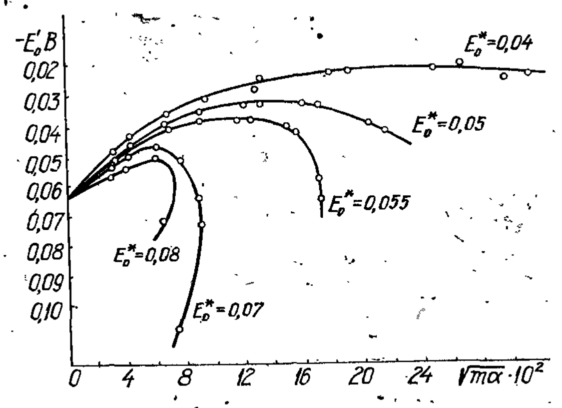


Рис. 2.7. Зависимость E_0' от $\sqrt{m\alpha}$ в этаноле при 25° С (данные Харнеда)

угла наклона прямой, равным $2\theta A$. Это последнее обстоятельство может быть использовано и для выбора истинной кривой $E_0' = f(\sqrt{m\alpha})$ из пучка кривых, соответствующих различным задаваемым величинам E_0^*. Таким образом, путем экстраполяции пучка кривых $E_0' = f(\sqrt{m\alpha})$ можно определить E_{0i}, а выбрав одну из этих кривых с тангенсом угла наклона в разбавленных растворах равным $2\theta A$, можно зафиксировать определенное значение E_0^*. Наличие этих двух величин дает возможность определить термодинамическую константу диссоциации хлористого водорода.

Исследование зависимости E_0' от $\sqrt{m\alpha}$ при различных заданных значениях E_0^* для растворов хлористого водорода в этаноле показало, что все кривые сходятся в одну точку, соответствующую значению $E_{0i} = -0,066$ В, но имеют различные углы наклона (рис. 2.7).

Лишь одна кривая (прямая в разбавленных растворах) имеет значение тангенса угла наклона, равное $2\theta A$. Этой кривой соответствует значение $E_0^* = 0{,}050$ В. Расчет по уравнению (2.13) дает $pK_a = 1{,}97$, что хорошо совпадает с данными литературы, полученными други-

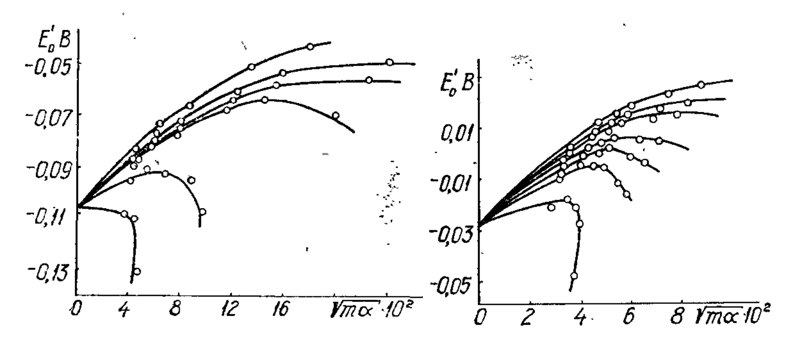


Рис. 2.8. Зависимость E_0' от $\sqrt{m\alpha}$ в. смеси этанола (мольное содержание 82,1%) и бензола (17,9%)

Рис. 2.9. Зависимость E_0' от $\sqrt{m\alpha}$ в смеси этанол—бензол—вода

ми методами. Аналогичные зависимости для растворов HCl в некоторых растворителях представлены на рис. 2.8, 2.9.

Приводим значения стандартных э. д. с. (E_{0i}) в различных растворителях и их смесях с водой и с другими растворителями, определенные в наших работах (табл. 2.8).

Решив проблему определения величины E_{0i}, мы могли из экспериментальных данных об э. д. с. водородхлорсеребряной цепи в буферных растворах, содержащих различные количества хлоридов, определить экспериментально значения p_wH. Для определения p_wH неполная диссоциация буферных солей либо механизм диссоциации буферной кислоты не играют роли.

Дальнейшие расчеты pa_{H^+} производились следующим образом. Используя полученные значения E_{0i}, а также э. д. с. водородхлорсеребряной цепи в различных буферных растворах с добавками хлорид-иона (хлорида натрия или лития) в соответствующих растворителях, по уравнению (1.9) рассчитывали p_wH. Эк-

2.8. Стандартные э. д. с. цепи Pt(H_2)|HCl|AgCl, Ag, определенные с учетом констант диссоциации хлористого водорода, T=298 K

Растворитель	Массовое содержание 1-го компонента, %	E_{0i}, В	Растворитель	Массовое содержание 1-го компонента, %	E_{0i}, В
Диоксан—вода	70	0,0613	Этанол	47	
	76	—0,0102	Бензол	47	—0,028
	82	—0,0583	Вода	6	
	90	—0,1765	Метанол	47	
н-Амиловый			Бензол	47	—0,011
спирт — вода	92	0,0025	Вода	6	
	95,5	—0,0330			
	98,0	—0,0750	Диоксан—	10	—0,1657
	99,0	—0,0930	Пропанол-2	90	
	100	—0,172	Диоксан—	30	
			Пропанол-2	70	—0,2237
Ацетон — вода	90	—0,0517	Диоксан—	50	
	100	—0,3031	Пропанол-2	50	—0,2777
Этанол — бензол	95	—0,080			
	75	—0,1085			
	50	—0,2210			
	40	—0,271			
	25	—0,3350			

страполяцией p_wH на нулевое содержание хлорид-иона определяли p_wH^0, отвечающее этой величине в отсутствие хлорид-иона, т. е. для чистого буферного раствора. Окончательное значение pa_{H^+}, как и раньше, рассчитывали по уравнению (1.10). Для расчета коэффициента активности хлорид-иона использовали уравнение Дебая в форме (1.11). Ионный параметр «*a*» для ряда растворителей принимали равным 4—6 Å, для некоторых растворителей оценивали средний ионный параметр для растворов хлористого водорода и эту величину использовали при дальнейших расчетах. Ионную силу буферного раствора вычисляли с учетом диссоциации всех компонентов буферного раствора. Диссоциацию кислот учитывали по константам диссоциации, которые брали из литературы или определяли в отдельных экспериментах методом э. д. с. и электропроводности.

В большинстве случаев при расчетах ионной силы диссоциация кислот не принималась во внимание, так как константы диссоциации были малы и вклад их в ионную силу раствора за этот счет не вносил погрешностей в расчеты.

Для многих из этих растворителей диссоциация солей, входящих в состав буферных растворов и хлоридов, добавляемых к ним, оказалась неполной. В этих случаях расчеты величин p_wH и окончательных значений pa_{H^+} сильно осложнялись. Не учитывать неполную диссоциацию оказалось невозможным. На примере различных буферов в смесях этанола с бензолом показано, что с увеличением содержания бензола в растворителе кислотность буферного раствора начинает увеличиваться. Такой результат мало вероятен, поскольку константы диссоциации кислот и коэффициенты активности при этом падают, что должно увеличивать значения pH. В одной из работ де-Линьи [46] попытался учесть неполную диссоциацию солей для расчета значений pa_{H^+}. Однако такой прием последовательных приближений вряд ли может быть признан удовлетворительным.

Для этих целей с большим успехом могут быть использованы методы расчета сложных равновесий, применяемые в работах школы Н. П. Комаря, в частности метод, предложенный А. А. Бугаевским [85]. Сущность этого метода заключается в следующем. При вычислении p_wH по уравнению (1.9) необходимо знать равновесную концентрацию хлорид-иона в буферном растворе. В случае полной диссоциации хлоридов концентрация хлорид-иона может быть приравнена начальной концентрации добавленного к буферу хлорида натрия или лития. В случае неполной диссоциации в исследуемом растворе наблюдается несколько равновесий. Хлорид-ион, получающийся от частичной диссоциации соли, может с ионом водорода давать недиссоциированные молекулы HCl или ассоциаты:

$$H^+ + Cl^- \rightleftarrows HCl. \qquad (2.16)$$

Это равновесие характеризуется термодинамической константой равновесия

$$K_1 = \frac{a_{HCl}}{a_{H^+} a_{Cl^-}} \approx \frac{[HCl]}{a_{H^+} \gamma_{Cl^-} [Cl^-]}, \qquad (2.17)$$

где в квадратных скобках стоят равновесные концентрации соответствующих ионов, а γ_{Cl^-} — коэффициент активности ионов Cl^- при ионной силе раствора. Кроме этого, необходимо учесть равновесие

$$Me^+ + Cl^- \rightleftarrows MeCl, \qquad (2.18)$$

характеризуемое константой равновесия

$$K_2 = \frac{a_{MeCl}}{a_{Me^+} a_{Cl^-}} \approx \frac{[MeCl]}{[Me^+][Cl^-]\gamma_\pm^2}, \qquad (2.19)$$

и, наконец, равновесие

$$Me^+ + A^- \rightleftarrows MeA. \qquad (2.20)$$

характеризующееся константой

$$K_3 = \frac{[MeA]}{[Me^+][A^-]\gamma_\pm^2}, \qquad (2.21)$$

где A^- — анион буферной соли. В этих выражениях для констант опущен коэффициент активности недиссоциированных частиц, так как сделано допущение, что коэффициент активности молекул равен единице. Если у соли, входящей в состав буферного раствора, и добавляемого хлорида металлы различны, то необходимо учесть еще одно равновесие второго металла с хлорид-ионом.

Учитывая уравнение материального баланса по хлорид-иону

$$m_{Cl^-} = [Cl^-] + [HCl] + [MeCl] \qquad (2.22)$$

(где m_{Cl} — начальная концентрация добавленного хлорида) и уравнения (2.17) и (2.19), можно получить выражение для истинной (равновесной) концентрации хлорид иона $[Cl^-]$ в растворе, допуская, что $\gamma_{Me^+} = \gamma_{Cl^-}$:

$$[Cl^-] = \frac{m_{Cl^-}}{1 + K_1 e^{-2,3 p_wH} + K_2[Me^+]\gamma_{Cl^-}^2}. \qquad (2.23)$$

В этом уравнении $p_wH = -\lg a_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ представляет собой истинное значение искомой величины; γ_{Cl^-} — коэффициент активности хлорид-ионов.

Рассчитывая p_wH по уравнению (1.9), мы получаем неправильное значение p_wH^0, если в качестве m_{Cl^-}

берем $m_{Cl^-} = m_{MeCl}$. Таким образом, можно написать для p_wH:

$$p_wH = \frac{E - E_{0i}}{\theta} + \lg[Cl^-]; \qquad (2.24)$$

$$p_wH' = \frac{E - E_{0i}}{\theta} + \lg m_{Cl^-}. \qquad (2.25)$$

Запишем разность этих величин:

$$p_wH' - p_wH = \lg(1 + K_1e^{-2,3p_wH} + K_2[Me^+]\gamma^2_{Cl^-}). \qquad (2.26)$$

Это уравнение справедливо для каждой концентрации добавленного хлорида и в том числе для случая, когда хлорид-ионы отсутствуют в растворе, т. е. для чистого буферного раствора

$$p_wH^0 - p_wH^{0\prime} = \lg\{1 + K_2[Me^+]\gamma^2_{Cl^-} + K_1l^{-2,3p_wH^0}. \qquad (2.27)$$

Уравнение (2.27) содержит в левой части разность экстраполированных на нулевое содержание хлорид-иона величин p_wH. Только $p_wH^{0\prime}$ представляет собой значение, полученное экстраполяцией без учета неполной диссоциации ($m_{Cl^-} = m_{MeCl}$), а p_wH^0 — истинное значение этой величины для буферного раствора, не содержащего хлорид-ионов.

Методом последовательных приближений, предложенным А. А. Бугаевским, находили величины p_wH^0, $[Me^+]$, γ_{Cl^-}. Естественно, что для этих расчетов необходимо значение констант K_1, K_2, K_3. Последние определяли методом э. д. с. электропроводности либо брали из данных литературы [86] (см. табл. 2.9).

Первый этап расчета методом последовательных приближений — определение концентрации металло-иона $[Me^+]$ из выражения для K_3. Задав разумную величину $\gamma^2_{Cl^-}$ из видоизмененного соотношения (2.21)

$$K_3 = \frac{m_{MeA} - [Me^+]}{[Me^+]^2\gamma^2_{Cl^-}}, \qquad (2.28)$$

рассчитывали в первом приближении концентрацию металло-иона *. По найденной решением этого уравнения

* Для кислых растворов, когда концентрация аниона от диссоциации буферной кислоты существенна, нельзя допустить, что $[Me^+][A^-] = [Me^+]^2$. При этом должна учитываться совокупно и диссоциация кислоты.

2.9. Величины pK некоторых электролитов, измеренные методом электропроводности, T=298 K

Электролит	Состав растворителя (% по массе) и ε смесей			
	Этанол-75 Бензол-25 ε=16,5	Этанол-50 Бензол-50 ε=11,0	Этанол-25 Бензол-75 ε = 4,1	Этанол-47 Бензол-47 Вода—6 ε=12,8
LiCl	2,54	4,13	5,06	3,25
C_6H_5COOLi	3,37	4,91	6,32	3,41
$C_6H_4OHCOOLi$	3,06	4,54	5,70	3,39
$CH_3C_6H_4SO_3Li$	2,93	4,32	5,31	3,55

Электролит	Метанол-50 Бензол-50 ε=16,2	Метанол-47 Бензол-47 Вода-6 ε=18,8	Пропанол-2-90 Диоксан-10 ε=16,9	Пропанол-2-70 Диоксан-30 ε=12,0	Ацетон-90 Вода-10 ε=24,0
LiCl	—	—	3,33	3,88	—
NaCl	2,69	2,15	—	—	2,46
CH_3COOLi	—	—	5,10	5,04	—
CH_3COONa	—	2,28	—	—	—
C_6H_5COONa	2,99	2,27	—	—	—
$C_6H_4OHCOOLi$	—	—	4,97	4,18	2,43
$C_6H_4OHCOONa$	2,92	2,20	—	—	—
$C_6H(NO_2)_3OHLi$	—	—	3,35	3,89	—
$NH_2C_5H_4NHCl$	—	—	3,21	3,26	—

концентрации $[Me^+]$ рассчитывали ионную силу и по второму приближению Дебая — новое значение коэффициента активности. Затем по уравнению для поправки к концентрации

$$x = 2{,}3\frac{\lg K - \lg Q}{\sum_i \frac{1}{C_i}}, \qquad (2.29)$$

где K — концентрационная константа равновесия (IV); Q—отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул, вычисляли первую поправку. Так повторяли до тех пор, пока поправка не становилась очень малой (погрешность за

счет величиины p_wH не превышает одной сотой). Концентрация и коэффициент активности, отвечающие этому последнему приближению, использовались для расчета поправки к $p_wH'_0$ по уравнению (2.27). По p_wH^o рассчитывались окончательные значения pa_{H^+} по урав-

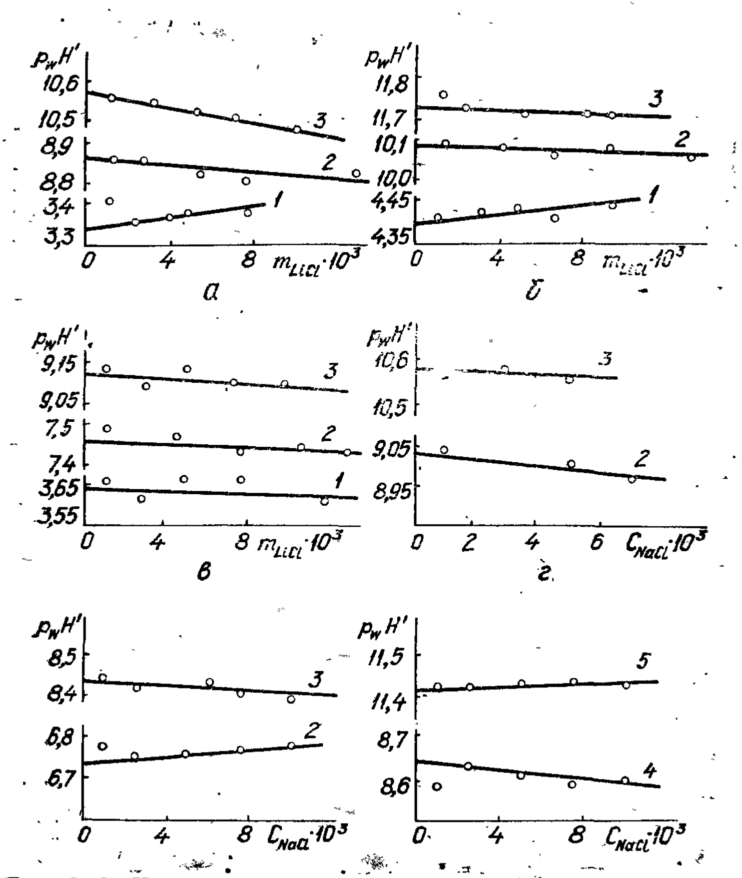


Рис. 2.10. Концентрационная завнсимость p_wH' для *п*-толуолсульфонатного (*1*), салнцилатного (*2*), бензоатного (*3*), ацетатного (*4*) и боратного (*5*) буферных растворов в спиртобензольных растворителях с мольным содержанием, %:

а — этанол (82,1) — бензол (17,9); *б* — этанол (60,4) — бензол (39,6); *в* — этанол (52,2) — бензол (30,8) — вода (17,0); *г* — метанол (70,7); — бензол (29,3); *д, е* — метанол (60,8) — бензол (25,2) — вода (14,0)

нению (1.10). Необходимую для определения коэффициента активности хлорид-иона ионную силу рассчитывали, используя полученное значение концентрации ионов металла буферной соли [Me+] и ее аниои [A−]. При расчетах p_wH растворов со значением pa_{H^+} более 5—6 вторым членом в скобках уравнения (2.26) можно пренебречь, ибо он намного меньше единицы. Этот член учитывается только в кислых растворах, так как он существенен лишь при $K_{HA} \geqslant 10^{-2}$.

В этом случае равновесная буферная система рассчитывается следующим образом. Прежде всего определяют приближенный состав раствора, положив, как и в первом случае, концентрационные константы равными термодинамическим. Зная состав раствора, находят ионную силу, коэффициент активности и приближенные значения концентрационных констант. Вычислив координату первого равновесия x, устанавливают изменение состава по этой координате, а затем, принимая измененный состав за исходный, проводят аналогичный расчет для второго равновесия.

Пользуясь изложенным методом, определяем $pa^{M}_{H^+}$ ряда буферных растворов в смесях неводных растворителей.

На рис. 2.10 приведено экстраполяционное определение величин p_wH^0. И в этих растворителях при расчетах коэффициентов активности хлорид-иона параметр a Дебая оценивался из средних экспериментальных коэффициентов активности HCl по уравнению

$$a = -\frac{A}{B \lg \gamma^{\pm}} - \frac{1}{B\sqrt{m^{\pm}}}. \qquad (2.30)$$

Он оказался равным 4 Å для смеси этанол — бензол— вода, 5Å — для смеси метанол — бензол и этанол — бензол (25%) и 6 Å — для смеси этанол — бензол (50%). И в этом случае вариации значения параметра a на 2 Å изменяют величину pa_{H^+} всего на 0,02 ед. pH.

При расчетах равновесного состава *п*-толуолсульфонатного буфера учитывалось равновесие диссоциации *п*-толуолсульфокислоты. Константу диссоциации этой кислоты мы оценили, зная константы для *п*-толуолсульфоната лития, хлорида лития и хлористого водорода,

предположив, что замена иона водорода в *п*-толуолсульфокислоте на ион лития вызовет такое же изменение константы диссоциации, как и аналогичная замена в хлористоводородной кислоте.

Рассмотрим значения $p_wH^{0\prime}$, p_wH, $\lg\gamma_{Cl^-}$, pa_{H^+} и pH ряда буферных растворов в смесях метанола и этанола с бензолом (табл. 2.10). Для смеси этанол—бензол, содержащей 75% бензола ($\varepsilon=4,1$), указанные расчеты не привели к положительным результатам. Последовательные приближения не давали сходящихся значений. Вероятно, это связано с неприменимостью второго приближения уравнения Дебая для коэффициентов активности в растворителе с такой низкой диэлектрической проницаемостью.

Сопоставляя полученные величины pa_{H^+} *п*-толуолсульфонатного, салицилатного и бензоатных буферных растворов в различных по составу смесях спирта с бензолом, нужно отметить следующее. В смесях этанол — бензол значения pa_{H^+} увеличиваются с увеличением содержания бензола в смеси. Поскольку значения pa_{H^+} определяются величинами констант диссоциации кислот, использованных для приготовления растворов, а последние существенно уменьшаются с увеличением содержания бензола в смеси, pa_{H^+} возрастает. Это связано, в первую очередь, со снижением диэлектрической проницаемости среды, а также с одновременным изменением состояния сольватирующего агента — спирта.

При переходе от смеси, содержащей 25% бензола, к 50%-ной изменение для *п*-толуолсульфонатного буфера меньше (~0,6), чем для салицилатного (~0,8). При последующем увеличении содержания бензола до 75% Δpa_{H^+} для *п*-толуолсульфонатного буфера больше, чем для салицилатного. В итоге общее изменение pa_{H^+} при переходе от 25% этанольно-бензольной смеси к 75%-ной составляет примерно одну и ту же величину (~1,4 ед. pH). В противоположность этому добавки воды к смесям этанола с бензолом по-разному изменяют значение pa_{H^+} буферов. Так, pa_{H^+} буфера, содержащего относительно сильную *п*-толуолсульфокислоту, меняется незначительно (~0,5 при добавке к 50% смеси этанол — бензола), а салицилатного и бензоатного — на 2,5 ед. Изменения диэлектрической проницаемости при этом не очень существенны (~2 ед.). Вероятно, такое

2.10. Некоторые характеристики буферных растворов в спиртобензольных растворителях

Смесь	Состав буферного раствора. Концентрация, моль/кг	$p_wH^{0'}$	p_wH^0	$-\lg\gamma_{Cl^-}$	pa_{H^+}	pH
Этанол (75%) — бензол (25%)	*п*-Толуолсульфоновая кислота 0,01 *п*-Толуолсульфонат лития 0,01	3,34	3,09	0,320	2,77	2,64
	Салициловая кислота 0,01 Салицилат лития 0,01	8,86	8,72	0,261	8,46	8,39
	Бензойная кислота 0,01	10,57	10,44	0,241	10,20	10,15
Этанол (50%) — бензол (50%)	*п*-Толуолсульфоновая кислота 0,0107 *п*-Толуолсульфонат лития 0,0104	4,41	3,67	0,338	3,33	3,25
	Салициловая кислота 0,01 Салицилат лития 0,01	10,09	9,43	0,241	9,19	9,30
	Бензойная кислота 0,01 Бензоат лития 0,01	11,73	11,16	0,191	10,97	10,94
Этанол (47%) — бензол (47%) — вода (6%)	*п*-Толуолсульфоновая кислота 0,010 *п*-Толуолсульфонат натрия 0,011	3,64	3,33	0,473	2,86	2,76
	Салициловая кислота 0,01 Салицилат лития 0,01	7,46	7,14	0,381	6,76	6,69
	Бензойная кислота 0,010 Бензоат лития 0,011	9,12	8,80	0,393	8,41	8,39
Метанол (50%) — бензол (50%)	Салициловая кислота 0,00372 Салицилат натрия 0,00372	9,03	8,88	0,219	8,66	8,56
	Бензойная кислота 0,00372 Бензоат натрия 0,00372	10,59	10,45	0,213	10,24	10,34
Метанол (47%) — бензол (47%) — вода (6%)	Салициловая кислота 0,005 Салицилат натрия 0,005	6,74	6,65	0,201	6,45	6,53
	Бензойная кислота 0,005 Бензоат натрия 0,005	8,44	8,35	0,198	8,15	8,05
	Уксусная кислота 0,005 Ацетат натрия 0,005	8,64	8,55	0,198	8,35	8,44
	Тетраборат натрия 0,005	11,42	11,33	0,200	11,13	11,04

Примечание. В двух последних смесях концентрации веществ в моль/л.

действие воды связано с ее большой основностью, что увеличивает константы диссоциации слабых кислот и количество протонов в растворе. Изменение же энергии сольватации протона (в данном случае большое) не сказывается непосредственно на величине pa_{H^+}, так как последняя отнесена к стандартному состоянию в данном растворителе. Аналогичная картина наблюдается и при добавках воды к буферам в метанол-бензоле (~2,1 для салицилатного и бензоатного буферов).

Для определения констант диссоциации солей и кислот использовали метод электропроводности, так как он имеет определенные преимущества перед спектрофотометрическим.

При расчете констант диссоциации по данным об электропроводности обычно используют методы Фуосса и Крауса [87], Шедловского [88], Фуосса—Онзагера [89].

Обзор литературных данных [90] показывает, что в большинстве случаев метод Шедловского дает результаты, совпадающие с расчетом по Фуоссу и Онзагеру, при условии $10^{-3}<K<10^{-1}$, и результаты, совпадающие с методом Фуосса и Крауса при $K<10^{-3}$.

На этом основании мы использовали метод Шедловского, расчет экстраполяционных прямых производили по способу наименьших квадратов. Точность определения λ_∞ и pK, оцененная статистической обработкой результатов, составляет 0,1—0,3 $ом^{-1} \cdot г \cdot экв^{-1}$ $см^2$ для λ_∞ и 0,03—0,10 для pK при доверительной вероятности 0,95.

Приведем примеры определения предельных электропроводностей и констант диссоциации электролитов в спиртобензольных смесях по методу Шедловского (рис. 2.11).

Изложенное в этом разделе позволяет сделать следующие выводы.

1. Определение pH растворов в различных растворителях, как и в воде, нужно производить путем сравнения какого-либо свойства (лучше всего э. д. с.) в образцовом и исследуемом растворе.

2. Определение pa_{H^+} стандартного образцового (буферного) раствора в растворителях с относительно высокими и средними диэлектрическими проницаемостями следует производить путем экспериментального определения в цепях без переноса величины $p_wH = -\lg a_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ и дальнейшего теоретического учета коэффициента ак-

тивности отдельного иона. С помощью этого приема можно избежать трудностей учета различного рода взаимодействий в растворах, осложняющих простую диссоциацию на ионы бинарных электролитов.

Наличие подобных взаимодействий уже давно установлено различными авторами для бензойной, салици-

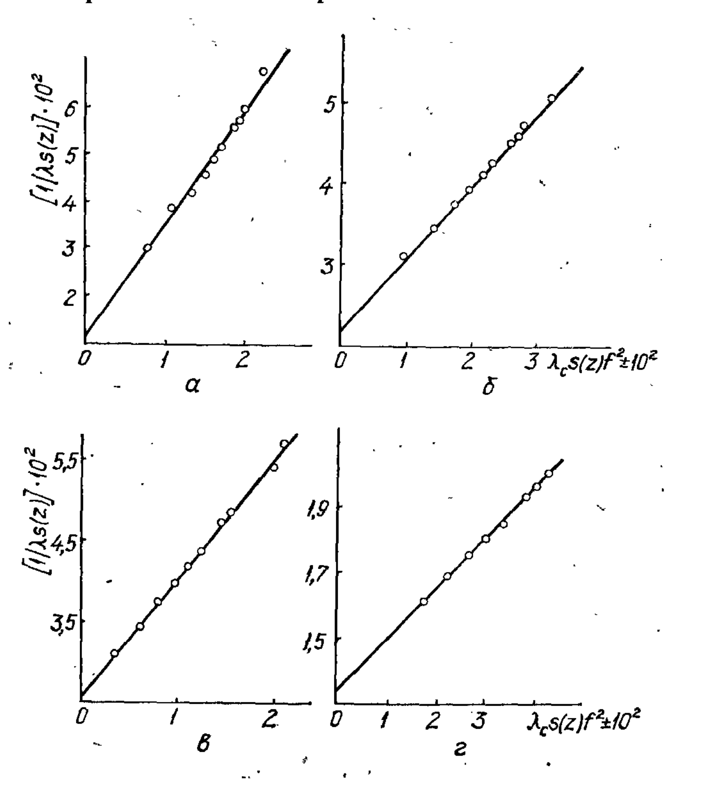


Рис. 2.11. Определение предельных электропроводностей и констант диссоциации электролитов в спиртобензольных растворителях графической электрополяцией по методу Шедловского с мольным содержанием, %: *а* — HCl в смеси этанол (60,4) — бензол (39,6); б — ZiCl в смеси этанол (52,2)—бензол—(30,8)—вода (17,0); *в* — C_6H_5COOLi в смеси этанол (82,1) — бензол (17,9); *г* — $C_6H_4OHCOONa$ в смеси метанол (70,7) бензол (29,3)

ловой кислот и некоторых других электролитов [64, 91, 92]. Эти взаимодействия получили название гомосопря-

жений и проявляются как в растворах кислот, так и оснований по уравнениям

$$HA + A^- \rightleftarrows HA_2^-, \quad BH^+ + B \rightleftarrows B_2H^+. \qquad (2.31)$$

В своих работах мы обнаружили подобные осложнения простой диссоциации салициловой кислоты в ацетоне и смесях ацетона с водой [93, 94].

Установлено, что концентрационная константа диссоциации салициловой кислоты, если считать механизм ее диссоциации обычным, изменяется на два порядка при таком же изменении ее концентрации. Аналогичная картина наблюдалась и в протолитических растворителях с добавкой бензола и гексана [95].

Применение метода цепей без переноса позволяет автоматически учесть все равновесия, определяющие активность ионов лиония, и, таким образом, обеспечить себя от погрешностей, связанных с использованием в расчетах констант этих сложных равновесий.

3. В растворителях со средними и низкими диэлектрическими проницаемостями метод определения pa_{H^+} стандартных буферных растворов, рекомендуемый АНБС, не может быть использован в связи с неполной диссоциацией солей буферного вещества и галогенидов.

4. Разработанный нами метод учета неполной диссоциации позволяет расширить применение цепей без переноса для определения pa_{H^+} стандартных буферов на более широкий круг растворителей.

Как отмечалось в решении вопросов pH-метрии неводных сред, большое значение имеет разработка методов устранения диффузионных и жидкостных потенциалов либо методов их учета. Ранее мы упоминали работы Бейтса, Поповича и других [7, 64], в которых было показано, что жидкостные потенциалы (на границе раздела неводный — водный раствор хлорида калия) имеют постоянное значение в широком интервале pH. Это позволяет надеяться на возможность использования в качестве стандартных образцов для измерения pH неводных растворов водных стандартных буферов.

В следующем разделе рассмотрена принципиальная сторона этого вопроса и изложены результаты наших работ по использованию водных стандартных буферов для измерения pH неводных растворов.

2.3.2. Измерение pH неводных растворов с использованием водных стандартных буферов

Михаэлис [96] предложил метод определения кислотности растворов в различных растворителях, основанный на измерении э. д. с. гальванического элемента, в котором один из электродов — электрод сравнения — водный каломельный электрод, а второй — индикаторный, опущенный в неводный исследуемый раствор (цепь 2.I). Этот метод был подвергнут критике, так как э. д. с. такого гальванического элемента, в отличие от обычно применяемой цепи с переносом, включает неопределенный фазовый потенциал на границе *a*—*a*′. Величина потенциала зависит в общем случае от природы растворителя, поэтому изменение э. д. с. цепи не будет однозначной функцией изменения pH при переходе от одного растворителя к другому. Применение водного каломельного электрода сравнения ограничилось лишь потенциометрическим титрованием. Обнаружились существенные расхождения в значениях констант диссоциации кислот, полученных по методу Михаэлиса и с помощью других методов. Сама же идея использования этого метода для сопоставления кислотности растворов в различных растворителях не получила не только теоретического, но и практического применения.

Тем не менее метод Михаэлиса — метод оценки изменений кислотности, в конечном итоге O_{H^+} — в пределах одного растворителя широко распространен (имеется в виду измерение э. д. с. против водного каломельного электрода при потенциометрическом титровании в неводных растворах).

Как указывалось ранее, в последние годы начали появляться работы по экспериментальному изучению величин жидкостных потенциалов на границе водный и неводный раствор. Сюда относятся работы Бейтса и сотр. [7] и Поповича [64]. В них на конкретных объектах показано, что жидкостный потенциал не зависит от pH неводного исследуемого раствора, а определяется природой и составом смешанного неводного растворителя.

Анализируя выражение для э. д. с. цепи (2.1), которое может быть представлено уравнением

$$E^{М} = E_{К}^{H_2O} - (E_{0'H_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^{М}) + E_l, \qquad (2.32)$$

можно прийти к заключению, что разность э. д. с. в водном и неводном растворах может быть представлена как э. д. с. цепи

Электрод, обратимый к H^+	Неводный р-р с $pa_{H^+}^{М}$	Стандартный буфер $pa_{H^+}^{H_2O}$	Электрод, обратимый к H^+	(2.III)

и выражается уравнением

$$E = E^{М} - E^{H_2O} = E_{0_{H_2}}^{H_2O} - E_{0_{H_2}}^{М} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^{М}} + E_l^{H_2O-М}, \qquad (2.33)$$

где $a_{H^+}^{H_2O}$, $a_{H^+}^{М}$ — активности иона водорода, отнесенные к стандартному состоянию в данном растворителе; $E_l^{H_2O-М}$ — жидкостный потенциал на границе неводный исследуемый раствор и насыщенный водный раствор KCl, точнее разность жидкостных потенциалов на границах водный насыщенный раствор KCl и водный стандартный буфер—водный насыщенный раствор KCl.

Уравнение (2.33) можно представить в следующем виде:

$$E = \Delta E_{0_{H_2}}^{H_2O} + \frac{2.3RT}{F} (pa_{H^+}^{М} - pa_{H^+}^{H_2O}) + E_l^{H_2O-М}. \qquad (2.34)$$

Первый член этого уравнения, безусловно, является величиной постоянной и определяется разностью энергий сольватации иона водорода в воде и растворителе М, т. е. лишь природой растворителя. Последний может зависеть не только от природы растворителя, но и от величины pH и солевого состава исследуемого раствора. На примере смесей метанола и этанола с водой Бейтс показал, что сумма этих величин, а значит, и последний член этой суммы зависят только от состава смешанного неводного растворителя. Рассмотрение уравнения (2.34)

показывает, что его можно использовать для определения $pa_{H^+}^{M}$ (обычных значений) при известных значениях суммы

$$(\Delta E_{0\,H_2}^{H_2O-M} + E_j^{H_2O-M}) = \Delta. \qquad (2\ 35)$$

До настоящего времени это было возможно только после предварительных измерений цепей со стандартными буферами в исследуемом растворителе и в воде.

Подробно проанализировав этот метод, мы пришли к заключению, что он может быть использован для измерения pH неводных растворов с помощью водных стандартов. При этом из измерений можно получить значения pH по отношению к стандарту в данном неводном растворителе. В этих случаях преимущество перед обычными методами заключается в том, что для настройки pH-метров при таких измерениях не требуется обычных стандартных буферных растворов в неводной фазе. Однако проверка водородной функции стеклянных электродов не может быть осуществлена без набора буферных растворов в данном растворителе.

Таким образом, измерения с водным каломельным электродом дают возможность определить обычную величину pH при условии, что $E_j^{H_2O-M}$ не зависит от pH неводного раствора и что возможно экспериментальное определение суммы $\Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{H_2O-M}$.

Нами разработан метод, с помощью которого можно определить указанную выше сумму $(\Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{H_2O-M})$ из экспериментальных данных при других измерениях, не располагая стандартными буферными растворами в данном растворителе.

Определение суммарного значения $E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{H_2O-M}$ и проверка независимости $E_j^{H_2O-M}$ выполнены нами двумя методами [97]: в растворах сильных и слабых кислот. Сущность этих методов заключается в следующем.

Первый метод. Из уравнения (2.33) для э. д. с. цепи (2.III) следует, что если $E_j^{H_2O-M}$ остается величиной постоянной и независящей от концентрации ионов водорода, то сумма $(\Delta E_{OH_2+E_j})$ двух членов может быть определена экстраполяцией значений E, измеренных в растворах сильной кислоты при одинаковых концент-

рациях в водном и неводном растворе на бесконечное разведение. Экстраполированная величина будет равна этой сумме, так как средний член уравнения обращается в нуль в связи с равенством концентраций иона водорода в водном и неводном растворе и стремлении коэффициентов активности к единице, т. е. э. д. с. этой цепи должна стремиться к постоянному значению с разбавлением растворов.

Второй метод. Если в неводном растворе нет сильных кислот, тогда первый метод не годится для таких определений. В таком случае необходимо подобрать две слабые кислоты с примерно одинаковыми константами диссоциации ($K_{HA'}^{H_2O} \approx K_{HA''}^{M} \leqslant 10^{-5}$) и производить измерения э. д. с. цепи (2.III) при равных концентрациях кислот в водном и неводном растворах. Тогда э. д. с. цепи должна стремиться к некоторому постоянному значению при таких концентрациях кислот (m_{HA}), при которых $\alpha \ll 1$. Это можно показать следующими рассуждениями. Используя закон действующих масс, активности ионов водорода можно представить уравнениями

$$a_{H^+}^{H_2O} = m_{HA'}^{H_2O} \cdot \alpha_{HA'}^{H_2O} \gamma_{H^+}^{H_2O} = \sqrt{K_{HA'}^{H_2O}(1-\alpha_{HA'}^{H_2O}) m_{HA'}^{H_2O}} \times \\ \times \frac{\gamma_{H^+}^{H_2O} (\gamma_{HA'}^{H_2O})^{1/2}}{\gamma_{\pm HA'}^{H_2O}} \qquad (2.36)$$

в виде и

$$a_{H^+}^{M} = m_{HA'}^{M} \alpha_{HA'}^{M} \gamma_{H^+}^{M} = \sqrt{K_{HA''}^{M} (1-\alpha_{HA''}^{M}) m_{HA''}^{M}} \times \\ \times \frac{\gamma_{H^+}^{M} (\gamma_{HA''}^{M})^{1/2}}{\gamma_{\pm HA'}^{M}}, \qquad (2.37)$$

в неводном растворителе. Если эти значения подставить в уравнение (2.34) для э. д. с. цепи (2.III), то приходим к выражению

$$E = \Delta E_{0\,H_2}^{H_2O} + E_j^{H_2O-M} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{HA'}^{H_2O} m_{HA'}^{H_2O} (1-\alpha_{HA'}^{H_2O})}{K_{HA''}^{M} m_{HA'}^{M} (1-\alpha_{HA''}^{M})} + \\ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{H^+}^{H_2O} \gamma_{\pm HA''}^{M}}{\gamma_{\pm HA'}^{H_2O} \gamma_{H^+}^{M}} \left(\frac{\gamma_{HA'}^{H_2O}}{\gamma_{HA''}^{M}} \right)^{1/2}. \qquad (2.38)$$

Есть основания предполагать, что последний член уравнения обращается в нуль или близок к нулю в широком интервале аналитической концентрации слабой кислоты, так как при относительно небольших ионных концентрациях должно выполняться условие $\gamma_{H^+} \approx \gamma_{\pm HA}$, а коэффициенты активности — γ_{HA} — недиссоциированных молекул кислот сами по себе близки к единице до относительно высоких концентраций. Если измерения производить в такой области концентраций, где $\alpha \ll 1$ и при равных $m_{HA'}^{H_2O} = m_{HA''}^{M}$, то уравнение (2.38) будет иметь вид

$$E = \Delta E_{0\,H_2}^{H_2O-M} + E_j + \frac{1}{2}\frac{RT}{F}\ln\frac{K_{HA'}^{H_2O}}{K_{HA''}^{M}} \qquad (2.39)$$

и э. д. с. цепи будет стремиться к постоянному значению. Зная величины констант диссоциации кислот, можно найти по этому постоянному значению искомую величину $\Delta E_{0\,H_2}^{H_2O-M} - E_j^{H_2O-M}$.

В качестве растворителей были выбраны смеси пропанол-2 — вода, ацетон — вода, этиленгликоль — вода, диоксан — вода, диметилсульфоксид — вода, диметилформамид — вода, поскольку эти растворители широко распространены как среды, в которых производятся аналитические определения. Смеси ацетона с водой, кроме этого, используются как растворители при проведении реакций органического синтеза. Э. д. с. цепей типа

$$Pt,(H_2)\left|\begin{matrix}H^+\\M\end{matrix}\right|\begin{matrix}Cl^-\\H_2O\end{matrix}\left|AgCl,Ag\right. \qquad (2.IV)$$

измеряли в растворах хлористого водорода, растворах слабых кислот—уксусной, салициловой, бензойной и некоторых других, в указанных выше растворителях и в водных растворах. Особенность измерений — относительно небольшая ($3\cdot10^{-4}$—10^{-1} m) область исследованных концентраций при большом числе измерений. Верхний предел концентраций HCl, до которых сохраняется постоянство Δ, зависит от состава растворителя. Для смесей, содержащих 30% ацетона, постоянство сохраняется до $m \approx 0{,}1$. При большем содержании неводного компонента отклонения от постоянного значе-

ния наступают значительно раньше. Увеличение содержания неводного компонента влечет за собой отклонение от единицы отношения коэффициентов активности ионов водорода при равных его концентрациях в различных растворителях. Отклонения от постоянства в 90% смеси пропанола-2 с водой наступают при концентрации

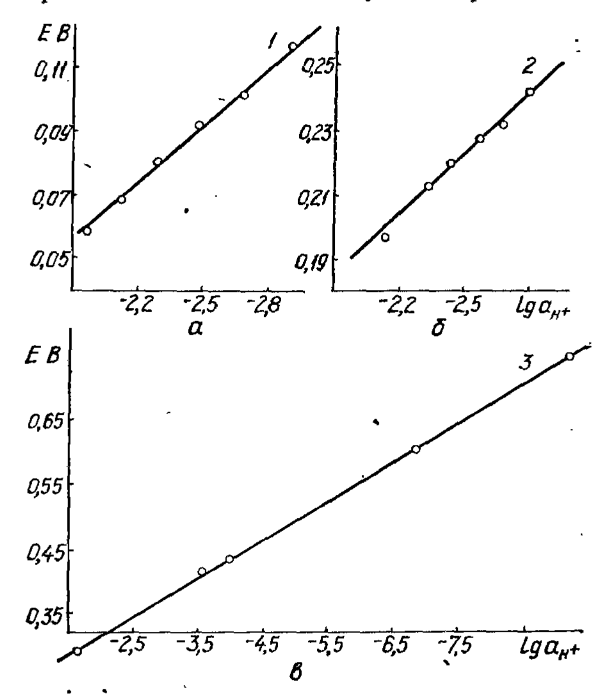


Рис. 2.12. Зависимость э. д. с. цепи (2.IV) от $\lg a_{H^+}$ в смесях: *а* — метанол—бензол (*1*); *б* — метанол—бензол—вода (*2*); *в* — в воде (*3*)

HCl $m_{HCl} \approx 10^{-2}$. В смеси ацетона с водой отклонения начинаются при более низких концентрациях HCl, но имеют тот же знак. Для растворителей, содержащих большой процент неводного компонента, применить этот метод определения Δ нельзя, так как нельзя считать хлористый водород полностью диссоциированным на ионы даже при малых концентрациях. В этих случаях для расчетов величин Δ мы использовали значения $a\gamma_{\pm}HCl$, полученные в случае 90%-ного ацетона

Н. А. Измайловым и И. Ф. Забарой [98], для чистого пропанола-2, смесей метанола и этанола с бензолом, ацетона — нами [99, 100]. По величинам $a\gamma_{\pm}$ вычислялись a_{H^+} в соответствующем неводном растворителе, а э. д. с. цепи (2.IV) откладывались на графике в зависимости от рассчитанных $\lg a_{H^+}$. Полученные прямые имели теоретический наклон 59 мВ/lg a_{H^+} (рис. 2.12). Расстояние между прямыми (прямые рассчитывались по способу наименьших квадратов) представляет собой интервальное значение Δ.

2.11. Исходные данные для определения Δ по уравнеиию (2.39) с использованием слабых кислот в смешанных растворителях

Растворитель	m	E^{H_2O} мВ	E^M мВ	$(E^M - E^{H_2O})$ мВ	Δ мВ
50% ацетона	0,01243	492,3	525,1	32,8	—7,0
50% воды	0,02670	482,3	514,6	32,0	—7,8
	0,03851	479,9	511,6	31,7	—8,1
	0,05346	475,2	508,0	32,8	—7,0
	0,06194	473,5	506,5	33,0	—6,8
	0,08732	470,0	501,3	31,3	—8,5
	0,14305	464,2	495,2	30,0	—9,0
50% этанола	0,01227	491,5	541,6	50,1	20,6
50% воды	0,01750	487,2	535,0	47,8	18,3
	0,03610	479,3	547,5	48,2	18,6
	0,06501	472,1	520,1	48,0	18,4
	0,08879	469,0	515,9	46,9	17,4
	0,12091	465,7	512,2	46,5	17,0
Использование салициловой кислоты в неводном растворителе					
90% ацетона	0,0010	527,1	554,5	27,4	
10% воды	0,00175	520,0	540,3	20,3	
	0,00411	509,3	516,1	6,8	
	0,01556	493,2	584,8	—8,4	
	0,03034	484,8	469,0	—15,8	
	0,05436	477,4	454,4	—23	

Кроме измерений э. д. с. цепи (2.IV) для определения Δ использовали данные об э. д. с. той же цепи в водных и неводных растворах слабых кислот. Измерения производились в воде и 50%-ной смеси этанола с водой, 50 и 90%-ных смесях ацетона с водой [97]. В воде измерения производились в растворе уксусной кислоты, в неводных растворителях—в бензойной и са-

лициловой кислотах. Полученные данные об э. д. с. и разности приведены в табл. 2.11. Как видно, сохраняется довольно строго постоянство разности э. д. с., что соответствует уравнению (2.39). Используя известные из литературы [98] и наши [101] данные о константах диссоциации кислот, по уравнению (2.39) рассчитывали величины Δ. Они совпадают с величинами, рассчитанными по хлористому водороду (50%-ный этанол) и с помощью величин $a\gamma_{\pm}$.

Для 90%-ной смеси ацетона с водой не удалось получить постоянных значений Δ при использовании салициловой кислоты в качестве растворенного электролита. Это было видно уже по тому, что разность E^{M} — $-E^{H_2O}$для цепи (2.IV) в водном и неводном растворах вопреки уравнению (2.39) не оставалась постоянной.

Кроме этого, значения э. д. с. цепи в неводном растворе салициловой кислоты не являются линейной функцией $\lg m$ (общей концентрации кислоты) с тангенсом угла наклона 29 мВ, что характерно для кислот и солей, диссоциации которых описываются простым уравнением

$$HA \rightleftarrows H^{+} + A^{-}. \qquad (2.40)$$

Так как салициловая кислота в 90%-ной смеси ацетона с водой является слабой кислотой с величиной $pK \approx 7$, то в растворе, содержащем одну салициловую кислоту, активность ионов водорода приближенно определяется следующим уравнением:

$$a_{H^+} = \sqrt{k_a m_{HSal}}. \qquad (2.41)$$

Значений коэффициентов активности в первом приближении здесь можно не учитывать, так как ионная сила раствора в связи с малой константой диссоциации незначительна, порядка 10^{-4}. Подставляя активность ионов водорода из уравнения (2.41) в уравнение (2.32) для э. д. с. цепи (2.I), получаем выражение, из которого следует, что тангенс угла наклона прямой должен быть равен $\sim$29 мВ.

Эксперимент не дает линейной зависимости, и значение производной $\frac{dE}{d\lg m}$ для растворов с концентрацией $0{,}004 \leqslant m \leqslant 0{,}05$ приближается к величине 50—62 мВ.

Такую величину производной нельзя объяснить изменением концентрации раствора салициловой кислоты.

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в литературе имеются данные, согласно которым диссоциация кислот не всегда идет по механизму

$$HA + M \rightleftarrows MH^{+} + A^{-}. \qquad (2.42)$$

Таким образом, было показано, что для определения величины Δ нельзя использовать любую кислоту без предварительного исследования механизма ее диссоциации. Кроме того, необходимо критически относиться к значениям рК слабых кислот в ацетоне и смесях ацетона с водой, содержащих большие количества ацетона. Чаще всего приведенные в литературе значения рК не достоверны, так как рассчитываются в предположении простого механизма диссоциации.

Авторы подобного рода работ не заметили «хода» констант в связи с тем, что исследования производились в относительно узком интервале концентраций исследуемых кислот.

По изложенным выше причинам определение величины Δ в чистом ацетоне выполнено не с карбоновыми кислотами, а с хлористым водородом, который в ацетоне является слабой кислотой.

В литературе имеются противоречивые данные о величинах констант диссоциации хлористого водорода в чистом ацетоне. Так, Эверет и сотр. [102], исследовавшие э. д. с. водородхлорсеребряной цепи в чистом ацетоне, предполагают, что значение $K_{дис}$ HCl $\sim 10^{-9}$ и его использовали для определения стандартного потенциала водородхлорсеребряной цепи. Измайлов и Забара [98] дают значение 10^{-4}, определенной из измерений цепей без переноса.

Измеряя э. д. с. цепи без переноса описанным выше методом, мы получили [103] величину рК-4,4, которая нам представляется наиболее вероятной, так как она не сильно отличается от значения, полученного в работе [93]. Кроме того, в результате проведенных нами исследований электропроводности получается значение константы такого же порядка.

Мы использовали это значение рК для определения величины Δ по уравнению (2.39). Приведем значения э. д. с. цепей с жидкостными соединениями в воде и ацетоне, их разности и Δ, растворитель — 100%-ный ацетон (табл. 2.12).

2.12. Исходные данные для определения Δ в ацетоне

m	E^{H_2O} мВ	E^{M} мВ	$(E^{M} - E^{H_2O})$ мВ	Δ мВ	Δср мВ
0,03947	481,3	106,9	—374,4	355,0	
0,05600	476,9	101,1	—375,8	356,4	
0,05679	476,0	89,1	—386,9	370,5	
0,07847	473,2	96,6	—376,6	357,2	
0,09797	469,1	75,7	—393,4	374,0	
0,12260	466,0	83,4	—382,6	363,2	366,5±5,0 мВ
0,14040	464,6	67,0	—397,6	378,2	или
0,18301	461,7	70,5	—391,2	371,8	6,20 ед. pH
0,19968	460,2	73,.5	—386,7	367,3	
0,20950	460,0	68,8	—391,2	371,8	
0,23310	459,2	65,0	—394,2	374,8	
0,32502	452,5	62,8	—389,7	370,3	

Как следует из приведенных данных, в разбавленных растворах наблюдается небольшой ход. Это, по всей вероятности, связано с тем, что измерения э. д. с. в ацетоновых растворах не дают хорошо воспроизводимых результатов. Этим же объясняется большое значение дисперсии величин Δ.

К сожалению, для чистого ацетона до настоящего времени нет разработанных надежных буферных растворов и их значений pa_{H^+}, полученных из измерений э. д. с. цепей без переноса. Поэтому мы не могли сопоставить величины pH, полученные измерением в цепях с жидкостной границей с использованием водных буферных растворов, и в цепях без переноса. Тем не менее, имея величину Δ, можно использовать ее для оценки кислотности растворов в чистом ацетоне с погрешностью 0,1—0,2 ед. pH.

Рассмотрим величины Δ для некоторых растворителей, взятые из литературы (табл. 2.13, 2.14).

Сравнение величин pH, измеренных в цепях без переноса (pa_{H^+}), в цепях с переносом по отношению к стандарту в данном растворителе (pH) и измеренных с использованием стандартного раствора в воде (pH′) приведено в табл. 2.15—2.22. Даны также величины Δ в единицах pH, найденные нами. Значения pa_{H^+} рассчитывались из p_wH^0 путем исправления этой величины на $\lg\gamma^{\bullet}_{Cl^-}$, рассчитанной по уравнению Дебая. Значе-

2.13. Значения Δ в смесях метанола с водой, вычисленные с помощью различных стандартных растворов (данные де-Линьи и Рехбаха)

Матанол, %	pa_{H^+} оксалатного буфера	Δ в единицах pH	pa_{H^+}янтарнокислого буфера	Δ в единицах pH
0	2,149	0,0046	4,122	0,0041
39,13	2,371	0,0096	—	—
70	2,763	0,0114	—	—
84,2	3,353	—0,0090	6,206	—0,0086
94,2	4,122	—0,0435	7,149	—0,0485
100	5,789	—0,1338	8,752	—0,1329

2.14. Значения Δ (ед. pH) в смесях метанола и этанола с водой, полученные разными авторами

М, %	Вода — метанол		Вода — этанол		
	[104]	[105]	[106]	[104]	[105]
0	0	0	0	0	0
20	0,01	0,01	—0,03	0,02	—
30	—	—	—	—	0,07
35	0,05	0,06	0,07	0,10	—
50	0,13	0,13	0,17	0,21	0,23
65	0,15	0,14	0,19	0,24	—
71,9	—	—	—	—	0,29
80	—0,06	—	0,11	—	—
90	—0,51	—	— 0,40	—0,40	—
100	—2,34	—	—2,36	—2,36	—2,77

ние параметра a принимали равным 4—5 Å, как и для растворов HCl, поскольку и в неводных растворах вариации этой величины не изменяют pa_{H^+} более чем на 0,01—0,02 единиц pH.

Как видно из приведенных данных, для одного и того же буфера значения его pa_{H^+} с увеличением содержания неводного компонента в смеси увеличиваются. Это связано с уменьшением констант диссоциации кислот, входящих в состав буферного раствора. Максимальное расхождение составляет 0,1 единицы pH. В остальных случаях эти расхождения не выходят за пределы нескольких сотых единиц pH, что можно считать для неводных растворов хорошим совпадением.

Определение величин Δ для различных чистых неводных растворителей позволяет очень просто измерять кислотность растворов в этих растворителях .

2.15. Кислотность буферных растворов в пропаноле-2 и его смесях с водой, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/кг	M, %	30	50	70	90	100
	Δ, ед. pH	0,05	0,14	0,12	—0,7	—2,36
	pa_{H^+}	2,10	2,37	—	—	—
Тетраоксалат калия 0,03	pH_{H^+}	2,10	2,35	—	—	—
	pH′	2,06	2,40	—	—	—
	pa_{H^+}	—	—	3,08	—	—
Тетраоксалат калия 0,01	pH	—	—	2,96	—	—
	pH′	—	—	2,99	—	—
	pa_{H^+}	3,66	4,09	4,67	5,81	—
Салициловая кислота 0,015	pH	3,60	4,05	4,58	5,66	—
Салицилат натрия 0,015	pH	3,61	4,08	4,63	5,80	—
	pa_{H^+}	—	—	—	—	7,86
Салициловая кислота 0,015	pH	—	—	—	—	7,85
Салицилат лития 0,015	pH′	—	—	—	—	7,69
	pa_{H^+}	4,81	5,12	—	—	—
Бифталат калия 0,05	pH	4,83	5,12	—	—	—
	pH′	4,91	5,18	—	—	—
	pa_{H^+}	—	—	5,56	—	—
Бифталат калия 0,04	pH	—	—	5,43	—	—
	pH′	—	—	5,59	—	—
Бифталат калия 0,03	pa_{H^+}	6,49	6,96	—	—	—
Гидроокись калия 0,015	pH	6,46	6,98	—	—	—
	pH′	6,55	7,01	—	—	—
	pa_{H^+}	—	—	7,43	—	—
Бифталат калия 0,02	pH	—	—	7,55	—	—
Гидроокись лития 0,01	pH′	—	—	7,54	—	—
	pa_{H^+}	10,16	—	—	—	—
Тетраборат натрия 0,03	pH	10,13	—	—	—	—
	pH′	10,24	—	—	—	—
	pa_{H^+}	—	10,54	—	—	—
Тетраборат натрия 0,01	pH	—	—	—	—	—
	pH′	—	10,67	—	—	—
Бензойная кислота 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	7,68	—
Бензоат лития 0,01	pH	—	—	—	7,32	—
	pH′	—	—	—	7,67	—
Уксусная кислота 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	7,79	9,71
Ацетат лития 0,01	pH	—	—	—	7,85	9,91
	pH′	—	—	—	7,81	9,56

2.16. Кислотность буферных растворов в этиленгликоле и его смесях с водой, Т=298 К

Состав буферного раствора, моль/л		Массовое содержание М, %	10	30	50	70	90	95	100
		Δ, ед. pH	—0,05	—0,16	—0,20	—0,40	—0,97	—1,31	—2,20
Тетраоксалат калия 0,05	pa_{H^+}		2,04	2,07	2,08	2,23	3,09	3,43	—
	pH′		2,03	2,07	2,11	2,28	3,10	3,47	—
Гидротартрат калия насыщенный	pa_{H^+}		3,68	3,98	4,34	4,81	5,84	6,34	7,33
	pH′		3,69	4,00	4,34	4,79	5,82	6,34	7,31
О-Бифталат калия 0,05	pa_{H^+}		4,33	4,56	4,78	5,23	6,19	6,61	7,89
	pH′		4,31	4,54	4,77	5,24	6,16	6,57	7,85
Моногидрофосфат натрия 0,025	pa_{H^+}		7,21	7,42	7,46	7,77	8,80	9,20	10,64
Дигидрофосфат калия 0,025	pH′		7,17	7,35	7,43	7,70	8,78	9,14	10,64

Для измерений в неводных средах pH-метр настраивается как и для измерений в воде по водным стандартным буферным растворам. Затем, выдержав индикаторный электрод (стеклянный) в исследуемом растворителе, приступают к измерениям в данной неводной среде, а значения $pa^{M}_{H^+}$ исследуемых растворов определяются по соотношению

$$pa^{M}_{H^+} = pH - \Delta', \qquad (2.43)$$

где pH — показания прибора, аΔ' — величина Δ, выраженная в единицах pH (Δ/θ), а не в милливольтах, как это делалось до сих пор.

При работе в каком-то растворителе можно не вводить каждый раз поправку в снимаемую инструментальную величину pH. При настройке pH-метра по водному стандарту следует выставлять на шкале прибора не табличное значение $pa^{H_2O}_{H^+}$ водного стандарта, а величину $pa^{H_2O}_{H^+} - \Delta'$. В этом случае с прибора считывается непосредственно искомая величина pa_{H^+}.

2.17. Кислотность буферных растворов в смесях диоксана с водой при T=298 K

Состав буферного раствора, моль/л	Массовое содержание М, %	20	50	70	82	90
	Δ, ед. pH	—0,05	—0,19	—0,80	—1,60	—2,55
П-толуолсульфоновая кислота 0,0096	pa_H+	—	—	—	2,96	—
	pH	—	—	—	3,14	—
П-толуолсульфонат натрия 0,0096	pH′	—	—	—	3,18	—
Тетраоксалат калия 0,05	pa_H+	1,98	—	—	—	—
	pH	1,96	—	—	—	—
	pH′	1,97	—	—	—	—
Тетраоксалат калия 0,025	pa_H+	—	2,85	—	—	—
	pH	—	2,84	—	—	—
	pH′	—	2,84	—	—	—
Салициловая кислота 0,015	pa_H+	—	4,50	5,91	7,16	—
	pH	—	—	—	—	—
Салицилат натрия 0,015	pH′	—	4,51	5,95	7,22	8,31
Бифталат калия 0,05	pa_H+	4,65	5,79	6,90	7,81	—
	pH	—	—	—	7,85	—
	pH′	4,64	5,78	6,90	7,89	—
Моногидрофосфат натрия 0,025	pa_H+	7,42	—	—	—	—
Дигидрофосфат калия 0,025	pH	7,37	—	—	—	—
	pH′	7,38	—	—	—	—
Бензойная кислота 0,01	pa_H+	—	—	7,85	9,13	—
	pH	—	—	7,80	9,10	10,60
Бензонат натрия 0,01	pH′	—	—	7,84	9,14	10,60
Тетраборат натрия 0,01	pa_H+	9,95	—	—	—	—
	pH	9,97	—	—	—	—
	pH′	9,97	—	—	—	—
Тетраборат натрия 0,005	pa_H+	—	11,46	—	—	—
	pH	—	11,43	—	—	—
	pH′	—	11,44	—	—	—
Фенол 0,015	pa_H+	—	—	13,31	—	—
	pH	—	—	13,25	—	—
Фенолят натрия 0,015	pH′	—	—	13,30	—	—

2.18. Кислотность буферных растворов в смесях ацетона с водой, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/кг	Массовое содержание M, %	30	50	70	90
	Δ, ед. pH	−0,04	−0,13	−0,43	−1,66
1	2	3	4	5	6
Тетраоксалат калия 0,03	pa_{H^+}	2,15	2,73	—	—
	pH	2,14	2,69	—	—
	pH′	2,20	2,70	—	—
Тетраоксалат калия 0,01	pa_{H^+}	—	—	3,69	—
	pH	—	—	3,63	—
	pH′	—	—	3,66	—
Салициловая кислота 0,015	pa_{H^+}	3,59	4,20	5,14	—
Салицилат натрия 0,015	pH	3,50	4,20	5,03	—
	pH′	3,58	4,22	5,14	—
Салициловая кислота 0,015	pa_{H^+}	—	—	—	7,16
	pH	—	—	—	7,03
Салицилат лития 0,015	pH′	—	—	—	7,06
Бифталат калия 0,05	pa_{H^+}	5,01	5,69	6,44	—
	pH	5,04	5,66	6,34	—
	pH′	5,09	5,67	6,56	—
Бифталат калия 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	8,80
	pH	—	—	—	8,50
	pH′	—	—	—	8,55
Бензойная кислота 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	9,52
	pH	—	—	—	9,34
Бензоат лития 0,01	pH′	—	—	—	9,25
Бифталат калия 0,03	pa_{H^+}	6,57	7,54	8,51	—
	pH	6,54	7,56	8,37	—
Гидроокись калия 0,015	pH′	6,64	7,54	8,57	—
Бифталат калия 0,02	pa_{H^+}	—	—	—	9,97
	pH	—	—	—	9,91
Гндроокись калия 0,01	pH′	—	—	—	9,86
Веронал 0,03	pa_{H^+}	—	—	—	—
	pH	8,58	9,23	—	—
Гидроокись калия 0,015	pH′	8,64	9,33	—	—
Веронал 0,02	pa_{H^+}	—	—	—	—
	pH	—	—	—	12,50
Гидроокись калия 0,01	pH′	—	—	—	12,33

Продолжение табл. 2.18

1	2	3	4	5	6
Фенол 0,03	pa_{H^+}	10,90	11,71	12,97	—
	pH	10,93	11,66	13,04	—
Гидроокись калия 0,015	pH′	11,04	11,73	12,99	—
Фенол 0,02	pa_{H^+}	—	—	—	15,11
Гидроокись калия 0,01	pH	—	—	—	15,00
	pH′	—	—	—	14,90

2.19. Кислотность буферных растворов в диметилсульфоксиде (ДМСО) и его смесях с водой, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/кг	Массовое содержание М, %	20	40	60	80	100
	Δ, ед. pH	0,08	0,29	0,57	0,82	0,52
1	2	3	4	5	6	7
	pa_{H^+}	1,84	2,00	—	—	—
Тетраоксалат калия 0,03	pH′	1,87	2,03	—	—	—
	pH^{p*}	1,84	2,01	—	—	—
Тетраоксалат калия 0,02	pa_{H^+}	—	—	2,45	—	—
	pH′	—	—	2,49	—	—
	pH^p	—	—	2,46	—	—
Тетраоксалат калия 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	3,65	—
	pH′	—	—	—	3,68	—
	pH^p	—	—	—	3,70	—
Салициловая кислота 0,02	pa_{H^+}	—	—	3,52	4,42	—
	pH′	—	—	3,55	4,46	—
Салицилат натрия 0,02	pH^p	—	—	3,50	4,41	—
Салициловая кислота 0,02	pa_{H^+}	—	—	—	—	6,41
	pH′	—	—	—	—	6,39
Салицилат лития 0,02	pH^p	—	—	—	—	6,40
Салициловая кислота 0,01	pa_{H^+}	3,07	3,23	—	—	—
	pH′	3,08	3,23	—	—	—
Салицилат натрия 0,01	pH^p	3,06	3,21	—	—	—
Бензойная кислота 0,015	pa_{H^+}	4,41	4,87	5,62	7,12	—
	pH′	4,42	4,87	5,63	7,12	—
Бензоат лития 0,015	pH^p	5,10	4,90	5,63	7,14	—
Бензойная кислота 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	—	10,42
	pH′	—	—	—	—	10,52

1	2	3	4	5	6	7
Бензонат лития 0,01	pH^p	—	—	—	—	10,52
	pa_{H^+}	4,45	5,05	—	—	—
Бифталат калия 0,03	pH′	4,49	5,10	—	—	—
	pH^p	4,39	4,98	—	—	—
	pa_{H^+}	—	—	5,90	—	—
Бифталат калия 0,02	pH′	—	—	5,97	—	—
	pH^p	—	—	5,91	—	—
Уксусная кислота 0,02	pa_{H^+}	4,96	5,38	6,19	7,90	—
Ацетат лития 0,02	pH′	4,97	5,41	6,20	7,90	—
	pH^p	4,95	5,38	6,18	7,95	—
Уксусная кислота 0,01	pa_{H^+}	—	—	—	—	11,76
	pH′	—	—	—	—	11,87
Ацетат лития 0,01	pH^p	—	—	—	—	11,82
	pa_{H^+}	9,87	10,87	—	—	—
Тетраборат натрия 0,01	pH′	9,88	10,88	—	—	—
	pH^p	9,88	10,86	—	—	—
	pa_{H^+}	—	—	—	—	1,93
Пикриновая кислота 0,01	pH′	—	—	—	—	1,93
	pH^p	—	—	—	—	1,94

*pH^p получены методом Вольтовых разностей потенциалов.

2.20. Кислотность буферных растворов в диметилформамиде (ДМФА) и его смесях с водой, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/л	Объемное содержание ДМФА, %	10	30	50	70	90	100
	Δ, ед. pH	0,13	0,23	0,50	0,72	0,22	0,12
Тетраоксалат калия 0,1	pa_{H^+}	2,23	2,29	2,52	3,04	—	—
	pH	2,17	2,27	2,43	3,01	—	—
Салициловая кислота 0,01	pa_{H^+}	2,93	3,09	3,47	3,96	5,80	7,99
Салицилат натрия 0,01	PH	3,07	3,21	3,50	3,95	5,90	6,76
Бензойная кислота 0,01	pa_{H^+}	4,29	4,75	5,32	6,29	8,72	12,09
Бензоат калия 0,01	pH	4,22	4,77	5,37	6,23	8,85	10,93
Бифталат калия 0,01	pa_{H^+}	4,37	4,88	—	—	7,62	—
	pH	4,36	4,90	—	—	7,96	—
Фенол 0,01	pa_{H^+}	10,10	10,50	—	—	—	—
Фенолят калия 0,01	pH	10,16	10,64	11,29	12,31	14,19	—

2.21. Кислотность буферных растворов в смесях диметилацетамида (ДМА) с водой, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/кг	Массовое содержание М, %	30	50
	Δ, ед. pH	0,48	0,88
П-толуолсульфоновая кислота 0,03	pa_{H^+}	1,97	1,94
Гидроокись натрия 0,015	pH′	2,01	2,04
Салициловая кислота 0,015	pa_{H^+}	2,93	3,11
Салицилат натрия 0,015	pH′	2,96	3,15
Бензойная кислота 0,015	pa_{H^+}	4,48	5,01
Беизоат лития 0,015	pH′	4,50	5,02
Бифталат калия 0,05	pa_{H^+}	4,45	4,99
	pH′	4,54	5,07
4-аминопиридин 0,04	pa_{H^+}	8,21	7,71
Хлористый водород	pH′	8,21	7,69
Пиперидии	pa_{H^+}	10,20	9,71
Хлористый водород 0,01	pH′	10,17	9,74

2.22. Кислотность буферных растворов в смесях диоксана с пропанолом-2, T=298 K

Состав буферного раствора, моль/кг	Массовое содержание C_3H_8O, %	10	30	50
	Δ, ед. pH	3,08	3,21	3,80
Хлористый водород 0,01	pa_{H^+}	2,99	3,25	3,53
Хлористый литий 0,01	pH′	—	3,08	3,15
Пикриновая кислота 0,01	pa_{H^+}	3,76	3,77	4,52
Пикрат лития 0,01	pH′	3,76	4,04	4,63
Салициловая кислота 0,01	pa_{H^+}	8,59	8,59	9,34
Салицилат лития 0,01	pH′	8,55	8,56	9,25
4-аминопиридии 0,02	pa_{H^+}	9,21	10,74	10,76
Хлористый водород 0,01	pH′	—	10,54	10,78
Уксусная кислота 0,01	pa_{H^+}	10,50	11,05	11,89
Ацетат лития 0,01	pH′	10,36	10,94	11,72

Может создаться такое впечатление, что найденная возможность определения pa_{H^+} неводных растворов с использованием водных стандартных буферов освобождает

нас полностью от разработки буферных растворов в заданном растворителе. Это не совсем так.

Некоторый набор буферных растворов в данном растворителе должен быть в наличии у исследователя для проверки водородной функции применяемого индикаторного электрода — водородного или хингидронного и особенно стеклянного. Важно знать границы применимости стеклянного электрода в данной неводной среде. Последнее может быть выполнено лишь при наличии набора буферных растворов в относительно широкой области значений pa_{H^+}.

При измерении кислотности растворов в неводных растворителях с использованием водных стандартов важен характер жидкостного соединения: водный раствор вспомогательного электрода — неводный исследуемый раствор.

В наших работах в смесях ацетона с водой и пропанола-2 с водой была использована наиболее простая форма жидкостного контакта — в стеклянной трубке диаметром несколько десятых миллиметра. Была также испытана форма контакта жидкостей через шлиф. Различия в способах жидкостного соединения не привели к различиям в значениях Δ, т. е. не влияли на жидкостный потенциал E_j. Однако получение воспроизводимых значений э. д. с. возможно лишь при хорошем качестве шлифов, на которых происходит контакт водной и неводной фаз. Если исследуемый неводный растворитель не смешивается с водой и в нем существенно меньше растворимость солей, в месте жидкостного соединения происходит отложение осадков, препятствующее хорошему электрическому контакту и, значит, получению воспроизводимых результатов. Примером такого случая являются исследуемые нами в качестве растворителей смеси метанола и этанола с бензолом. В связи с трудностями, изложенными выше, мы решили заменить электрод сравнения — каломельный или хлорсеребряный водный — на хлорсеребряный неводный с растворителем, смешивающимся с водой (водные стандартные буферы) и с неводным исследуемым растворителем. В качестве такого растворителя для вспомогательного электрода был выбран хлорсеребряный в растворе LiCl, а в качестве соединительного раствора был взят 1 *М* раствор LiCl в 95%-ной смеси этанола с водой. Применение в ка-

честве индикаторного электрода стеклянного электрода в некоторых случаях требует дополнительных исследований. Это связано с тем, что величина $\lg\gamma_{0MH^+}$, входящая в Δ, отражает изменение стандартного потенциала индикатодного электрода. В случае измерений со стеклянным электродом не для всех растворителей и не для всех марок стекол имеет место равенство

$$E^{M}_{0_{H_2}} - E^{H_2O}_{0_{H_2}} = E^{M}_{0\,ст} - E^{H_2O}_{0\,ст}. \qquad (2.44)$$

В связи с этим необходимо предварительно производить проверку изменения стандартного потенциала стеклянного электрода при переходе от одного растворителя к другому.

С этой целью измеряют э. д. с. цепи без переноса

$$Pt(H_2)\,|H^+|\ \text{ст. электрод} \qquad (2.V)$$

в воде и заданном растворителе. Так как последняя для указанной цепи равняется разности стандартных потенциалов стеклянного и водородного электродов и не зависит в данном растворителе от pH выбранного раствора, но неизменность э. д. с. этой цепи в воде и данном растворителе свидетельствует о равенстве величин $E^{M}_{0H_2} - E^{H_2O}_{0H_2} = E^{M}_{0_{ст}} - E^{H_2O}_{0_{ст}}$. Если при проверке окажется, что э. д. с. цепи (2.V) в различных растворителях не остается постоянной, то использовать величину Δ, определяемую, как правило, из измерений с водородным электродом, с данным стеклянным электродом нельзя.

Причиной таких различий может быть то, что изменения стандартного потенциала стеклянного электрода при переходе от воды к неводному растворителю определяется не только изменением энергетического состояния иона водорода в стандартном растворе при перемене растворителя, но и тем, что по-разному происходит набухание стеклянной мембраны, а отсюда и изменение ее стандартного потенциала за счет изменения энергетического состояния потенциалопределяющего иона (H^+) в самом стекле. Если разности стандартных потенциалов стеклянного и водородного электродов в воде и данном неводном растворителе отличаются на посто-

янную величину (β), то в Δ может быть внесена поправка

$$\beta = (E^{H_2O}_{0\,ст} - E^{M}_{0\,ст}) - (E^{H_2O}_{0_{H_2}} - E^{M}_{0_{H_2}}). \qquad (2.45)$$

Исправленной величиной $\Delta_{исп} = \Delta - \beta$ можно пользоваться для настройки pH-метров, работающих со стеклянным электродом. Тогда на pH-метре при настройке выставляется величина $\Delta_{исп}$.

Наши исследования показали, что для ряда смешанных растворителей (ацетон — вода, пропанол — вода) наблюдается удовлетворительное постоянство э. д. с. цепей (2.V). Расхождение составляет 2—3 мВ для растворителей, содержащих большой процент неводного компонента. Для чистого ацетона такие измерения не удалось осуществить, так как водородный электрод в чистом ацетоне работает очень плохо. Полученные величины Δ для этого растворителя, как следует из табл. 2.12, рассчитывались из измерений со стеклянным электродом марки ННТ. Если величины Δ определялись из измерений только со стеклянным электродом, то они могут быть использованы для измерений pa_{H^+} только с той маркой стеклянного электрода, для которой они были получены.

Как уже говорилось ранее, для измерений pa_{H^+} в несмешивающихся с водой растворителях мы использовали вспомогательный электрод и соединительный мост в неводном растворителе, смешивающимся с водой и исследуемым раствором. В этом случае величины Δ и E_j имеют несколько иной смысл.

Цепь для измерений представляется следующей записью:

$$\text{Ag, AgCl} \left| \begin{matrix} Cl^- \\ M_1 \end{matrix} \right| \begin{matrix} Li \\ M_1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} H^+ \\ M \text{ или } H_2O \end{matrix} \right| (H_2)Pt. \qquad (2.VI)$$

Вычитание из э. д. с. этой цепи, измеренной в стандартном водном растворе, э. д. с. цепи в исследуемом неводном растворителе дает э. д. с. цепи

$$Pt(H_2) \left| \begin{matrix} H^+ \\ H_2O \end{matrix} \right| \begin{matrix} LiCl \\ M_1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} H^+ \\ M \end{matrix} \right| (H_2)Pt. \qquad (2.VII)$$

Значение э. д. с. этой цепи включает в себя величину

$$\Delta = \theta \lg \gamma_{0\,MH^+} - E_j, \qquad (2.46)$$

где E_j представляет собой сумму скачков потенциалов на границах водный стандартный буферный раствор — неводный промежуточный раствор LiCl в растворителе, смешивающемся с водой и с исследуемым неводным

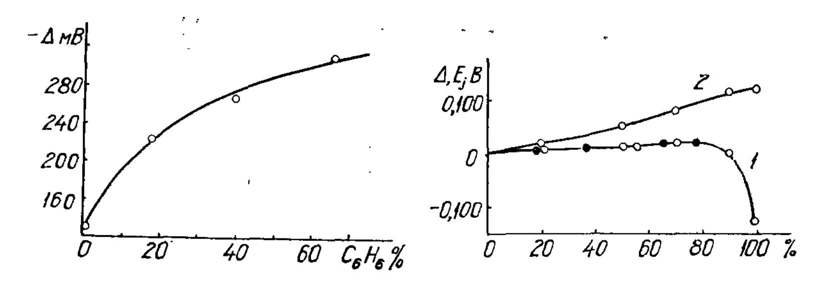


Рис. 2.13. Зависимость величины Δ от состава растворителя в смесях этанол—бензол

Рис. 2:14. Завнсимость величии Δ (1) и E_j (2) в смесях пропаиол-2—вода от состава растворителя

растворителем (граница $H_2O—M_1$), и на границе неводный исследуемый раствор — промежуточный раствор LiCl (граница $M_1—M$).

Измерения в смесях метанола и этанола с бензолом позволили определить (107) величины Δ_{E_j}, включающие жидкостные потенциалы

$$E_{j'} = E_j^{H_2O-M} - E_j^{M_1-M}. \qquad (2.47)$$

Ниже приведены значения $\Delta = \Delta E_{OH_2}^{H_2O-M} + E_j^{M-H_2O}$ в мВ для спиртобензольных растворителей: этанол (75%) — бензол (25%): — 222,0; этанол—бензол—вода: — 116,5; этанол (50%) — бензол (50%): — 276,0; метанол—бензол: — 254,0; этанол (25%) — бензол (75%): — 317,5; метанол—бензол—вода: —123,5. Эти же цепи были измерены с соединительным водным мостом, представляющим собой водный раствор KCl. Несмотря на то что измерения в этом случае не отличаются хорошей воспроизводимостью, полученные данные показывают, что значения суммарного жидкостного потенциала E_j и E_j' удовлетворительно совпадают. Отсюда следует, что суммарный жидкостный потенциал не зависит от растворителя, используемого для соединительного моста. Аналогичное явление обнаружено и при измерении э. д. с.

цепей в смесях ацетона с водой и пропанола-2 с водой, однако с водным соединительным мостом в этих случаях получались наиболее устойчивые значения э. д. с.

На рис. 2.13 представлена зависимость величины Δ от состава растворителя для смесей этанола с бензолом.

В табл. 2.15—2.22 представлены значения

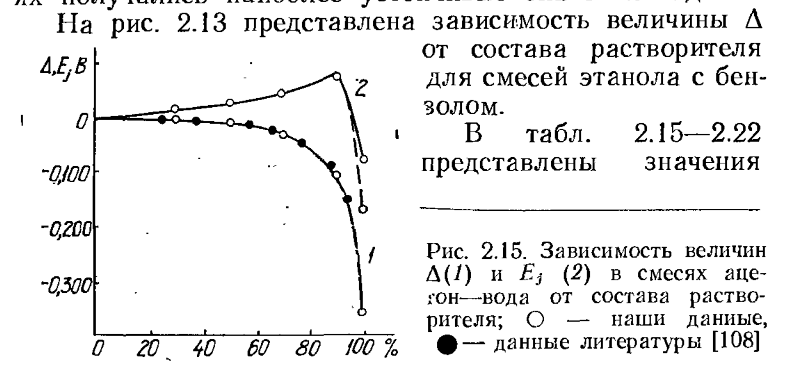


Рис. 2.15. Зависимость величин Δ(*1*) и E_j (*2*) в смесях ацетон—вода от состава растворителя; ○ — наши данные, ● — данные литературы [108]

Δ в некоторых исследованных растворителях, а на рис. 2.14 и 2.15 сопоставлены значения Δ, полученные нами, с данными литературы [108].

ГЛАВА 3

О ВОЗМОЖНОСТИ СОПОСТАВЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

3.1. Единая количественная мера кислотности растворов

Как уже говорилось ранее, активность является изотермической характеристикой свойств, и ее изменение позволяет характеризовать количественно изменение состояния ионов лишь при одинаковой температуре. Значения средней активности либо активности отдельного иона при разных температурах даже в одном растворителе не могут сопоставляться количественно, так как относятся каждый раз к различным стандартным состояниям. Нельзя поэтому делать заключений об изменении кислотности растворов по изменению величины pH, вызванному изменением температуры. Например, значение pH водного раствора HCl с ростом температуры возрастает, но это вовсе не значит, что раствор становится более щелочным. С ростом температуры уменьша-

ются коэффициенты активности иона водорода (концентрация ионов водорода остается практически неизменной), т. е. увеличиваются отклонения от стандартного состояния, которое при разных температурах различно.

С этой точки зрения кислотность очень разбавленного раствора (в пределе — бесконечно разбавленного) сильной кислоты вообще не должна меняться с изменением температуры, так как концентрация ионов водорода остается постоянной, а коэффициент активности при всех температурах должен быть равен единице. Но это, безусловно, не так, поскольку состояние протона в растворе меняется с изменением температуры за счет изменения взаимодействия его с молекулами растворителя. Воду при различных температурах нельзя рассматривать как неизменную среду. Она, скорее, представляет собой набор различных растворителей с непрерывно меняющимися физическими и химическими свойствами. Так, диэлектрическая проницаемость в интервале 273 — 373 К изменяется почти вдвое, и энергия сольватации при этом должна существенно измениться. Таким образом, при неизменной концентрации ионов водорода и отсутствии взаимодействия между ионами явно выражены существенные изменения энергетического состояния протона, которые не могут не сказаться на кислотности раствора, но никак не учитываемые в значениях обычных pH [109].

Температурные изменения обычных значений pH кислых растворов отражают изменения концентрации ионов водорода, связанные с диссоциацией кислот, а в растворах полностью диссоциированных оснований — с изменением ионного произведения растворителя и обычных коэффициентов активности. Последние, как правило, для разбавленных растворов невелики. Изменения ионного произведения бывают довольно существенными. Так, например, для воды они составляют в интервале 273—373 К примерно 2 логарифмические единицы и за счет этого растворы становятся более кислыми. Но и в этом случае не учитываются температурные изменения энергии взаимодействия протона со средой, которая может стать более протофильной и, наоборот, более протогенной в зависимости от того, при какой температуре она рассматривается.

С изменением температуры довольно существенно смещается и значение pH нейтральной точки. Последнее понятие в свете этих представлений становится несколько неопределенным, так как обычно под нейтральной точкой понимали раствор с равными концентрациями лиат и лиониевых ионов, а не равными активностями.

На основании сказанного выше приходим к выводу, что в терминах активности не всегда удобно выражать кислотность растворов. Правда, такой необходимости нет, поскольку при выражении кислотности растворов с помощью активности мы пользуемся энергетическими характеристиками состояния иона водорода в растворе. В этом легко убедиться, если выражение химического потенциала протона записать в виде

$$2{,}3RT\text{pH} = -(\mu_{H^+} - \mu_{0H^+}), \qquad (3.1)$$

или

$$pa_{H^+} = -\frac{(\mu_{H^+} - \mu_{0H^+})}{2{,}3RT}. \qquad (3.2)$$

Из сказанного видно, что мерой кислотности раствора в общем случае является

$$-\Delta\mu = \mu_{H^+} - \mu_{0H^+} \qquad (3.3)$$

либо величина ей пропорциональная, а фиксированной величиной, т. е. началом отсчета, должно быть значение μ_{0H^+}. В зависимости от поставленной задачи это начало отсчета может быть разным, но тогда будут разными и несопоставимыми шкалы кислотности. При различных температурах целесообразно выбрать единое начало отсчета и выражать кислотность различных растворов или одного и того же, но при различных температурах в сопоставимых единицах [110].

Принимая за стандартную температуру 298,15 К и за стандартное состояние — состояние протона в водном одноактивном идеальном растворе, можно в сопоставимых единицах выражать кислотность растворов в различных растворителях и при различных температурах. Мерой такой кислотности будет разность химических потенциалов протона в произвольном растворе в любом растворителе и в водном стандартном растворе при 298 К — ($\mu^{M,T}_{H^+} - \mu^{H_2O,T_0}_{0H^+}$), где индексы М и H_2O обозна-

чают растворитель, а T и T_0 — произвольную и стандартную температуры. Эта величина не может быть выражена через активность иона водорода и не может быть непосредственно определена экспериментально.

В одной из работ [110] мы предложили для характеристики кислотности растворов в единой шкале воспользоваться величиной, пропорциональной изменению химического потенциала протона

$$pA_0^T = -\frac{\mu_{H^+}^{M,T} - \mu_{0_{H^+}}^{H_2O,T_0}}{2{,}3RT_0}. \qquad (3.4)$$

Удобство этой величины заключается в том, что при стандартной температуре в водном растворе она совпадает с обычным значением pH, в неводном — с величиной pA; в водном растворе при различных температурах обращается в единую температурную шкалу для водных растворов.

Действительно, если верхние индексы при μ будут совпадать, то, заменяя $\mu_{H^+} = \mu_0 - 2{,}3\ RTpH$, все выражение обращается в pa_{H^+}.

Если при одинаковой температуре индексы растворителя различны, то, заменяя $\mu_{H^+}^{M,T_0} = \mu_{0_{H^+}}^{M,T_0} - 2{,}3RT_0pa_{H^+}^{M,T_0}$, получим величину

$$pA = -\frac{\mu_{0H^+}^{M,T_0} - \mu_{0_{H^+}}^{H_2O,T_0}}{2{,}3RT_0} + pa_{H^+} = pa_{H^+}^{M,T_0} - \lg\gamma_{0MH^+}, \qquad (3.5)$$

что в конечном итоге дает pA — шкалу кислотности, предложенную Измайловым.

И, наконец, для водного раствора при различных температурах, подставляя вместо $\mu_{H^+}^{M,T} = \mu_{H^+}^{H_2O,T} - 2{,}3RTpa_{H^+}^{H_2O,T_0}$, получим

$$pA^T = \frac{T}{T_0}\, pa_{H^+}^{H_2O,T} - \frac{\mu_{0H^+}^{H_2O,T} - \mu_{0H^+}^{H_2O,T_0}}{2{,}3RT_0}. \qquad (3.6)$$

Как следует из уравнения (3.6), для выражения кислотности растворов при различных температурах в сопоставимых единицах нужно знать не только величину pa_{H^+} при исследуемой температуре, но и величину $(\mu_{0H^+}^{T}$ —

— $\mu^{T_0}_{0H^+}$) для этой температуры. Последняя представляет собой изменение энергетического состояния протона при переносе его из стандартного раствора, находящегося при произвольной температуре (T) в стандартный раствор при стандартной температуре (T_0).

Для оценки этой величины прежде всего необходимо иметь представление о температурных изменениях хотя бы суммарных энергий гидратации ионов сильных кислот.

К сожалению, в литературе в то время не было никаких сведений по этому вопросу. Можно назвать лишь несколько работ, в которых высказывались общие и к тому же противоречивые суждения по поводу температурных изменений термодинамических характеристик сольватации ионов. К. П. Мищенко [111] высказал предположение, что энергия гидратации ионов остается постоянной. Франк [112] на основании своих исследований показал, что координационные числа остаются постоянными даже в водно-солевой парообразной фазе при температуре около 900 К. В работе [113] показано, что энтропии гидратации ионов становятся более отрицательными.

В связи с этим перед исследователями встала вторая задача: детальное исследование температурной зависимости термодинамических характеристик гидратации ионов различных электролитов. На основании полученных данных о величинах суммарных энергий гидратации при различных температурах предполагалось оценить температурные изменения энергии гидратации протона. Необходимо было определить также первичный эффект среды для протона, $\lg\gamma_{0}мн^+$, т. е. исследовать влияние растворителя на энергетическое состояние протона.

3.2. Влияние растворителя на энергетическое состояние ионов в растворе

В связи со сказанным выше для реализации единой шкалы кислотности растворов, позволяющей сопоставлять кислотность в различных растворителях и при различных температурах, необходимо знать величины так называемых первичных эффектов среды для протона

$$\lg\gamma_{0}мн^+ = -\frac{\Delta A^0_{x_{H^+}}}{2{,}3RT}, \qquad (3.7)$$

где $\Delta A^{0}_{x H^{+}}$ — разность химических энергий сольватации протона в стандартных растворах в воде и неводном растворителе, а также величину температурного изменения химического потенциала протона или изменение его энергии сольватации по отношению к значению при стандартной температуре.

И та и другая величины экспериментально определены быть не могут, так как не существует метода для оценки этих изменений для отдельного вида ионов. Экспериментально может быть определена лишь суммарная величина этих изменений для всех ионов, на которые распадается электролит.

Правда, метод Вольта-потенциалов позволяет определить изменения так называемых реальных величин, но они осложнены дополнительными изменениями энергии, связанными с преодолением поверхностного скачка потенциала на границе раздела и не могут быть использованы для указанных выше целей.

Таким образом, остается длинный путь реализации единой шкалы: определяются суммарные изменения энергетического состояния ионов для электролита в целом с дальнейшим их разделением на ионные составляющие. То же относится и к температурным изменениям.

Для оценки изменений энергетического состояния ионов нами был использован метод э. д. с. цепей без переноса типа (3.III) в растворах хлористого водорода, а также цепей типа

$$\text{Hg (Me)|MeГ|AgГ, Ag} \qquad (3.I)$$

и

$$\text{Cd (Hg)}, CdCO_3, MeCO_3\text{|MeГ|AgГ, Ag.} \qquad (3.II)$$

Знать, как изменяется энергия сольватации ионов в зависимости от типа солей, необходимо потому, что разделение суммарных величин на ионные составляющие невозможно без набора значений $\Delta\Sigma Ax_i$ для ряда электролитов.

Сущность метода расчета изменений суммарной энергии сольватации ионов заключается в следующем. На основе концентрационной зависимости э. д. с. цепей типа (3.I)—(3.III) вычисляли их стандартные э. д. с. в различных растворителях в довольно широком интервале температур.

Метод определения стандартных э. д. с. цепей без переноса был описан ранее для случаев, когда электролит полностью диссоциирован и когда имеет место неполная диссоциация.

На примере цепи

$$\mathrm{Pt\,(H_2)|HCl|AgCl,}\ Ag \qquad (3.III)$$

покажем, как может быть рассчитано изменение суммарной энергии сольватации ионов при переходе от водного стандартного раствора к стандартному раствору в другом растворителе.

В гальванической цепи (3.III) протекает реакция

$$\frac{1}{2}H_2 + AgCl^{тв} \rightarrow Ag^{тв} + H^+ + Cl^-, \qquad (3.8)$$

изменение изобарно-изотермического потенциала, которое в стандартных растворах ($\Delta G_{р-ции}$) может быть приравнено к электрической работе при обратимом прохождении в цепи 1 фарадея электричества:

$$-\Delta G^0_{р\text{-}ции} = FE_{0i}. \qquad (3.9)$$

Такое же соотношение может быть записано и для любого другого смешанного или чистого неводного растворителя. Тогда

$$F\left(E_{0i}^{H_2O} - E_{0i}^{M}\right) = \Delta G^{0M}_{р\text{-}ции} - \Delta G^{0H_2O}_{р\text{-}ции} = \Delta\sum A_{xi}, \qquad (3.10)$$

где $\Delta\Sigma A_{xi}$ — разность работ гидратации и сольватации ионов водорода и хлорид-иона. Справедливость этого соотношения вытекает из того, что в реакции, протекающей в гальваническом элементе, все участники находятся в состояниях, не зависящих от растворителя (газообразного, твердого), и перемена растворителя влияет только на энергетическое состояние ионов. $\Delta\Sigma A_{xi}$ представляет, таким образом, работу переноса стехиометрической смеси ионов из стандартного раствора в данном растворителе в стандартный раствор в воде.

Пользуясь соотношением

$$2\lg\gamma_{0\pm} = \frac{\Delta\Sigma A_{xi}}{2{,}3RT}, \qquad (3.11)$$

можно рассчитать первичный эффект среды. Однако он будет характеризовать перенос не одного вида ионов,

а стехиометрической смеси, т. е. в данном случае ионов водорода и хлорид-ионов.

Из данных для E_{0i} в различных растворителях, в том числе и в воде, можно определить и абсолютные значения суммарных энергий сольватации ионов. Расчет производился по уравнению

$$\Delta G_c^0 = E_{0i}^{\cdot} F + \Delta G_{обр}^{AgCl_{тв}} - \Delta G_{дис}^{HCl} - \Delta G_{обр}^{HCl}. \qquad (3.12)$$

Как следует из уравнения (3.12), для расчета необходимо знание $\Delta G_{реш}$ AgCl, а также $\Delta G_{дис}$ диссоциации хлористого водорода в вакууме. Находя разности абсолютных значений ΔG_c^0 ($\Delta\Sigma A_{xi}$), можно по уравнению (3.11) рассчитать суммарные первичные эффекты среды для различных кислот.

Однако для реализации шкалы (уравнение (3.5)) необходимо разделить этот первичный эффект среды на ионные составляющие, т. е. получить величину $\lg\gamma_{0H^+}$.

Можно пойти и другим путем. Разделить абсолютные значения суммарных ΔG_c^0 стехиометрических смесей ионов на ионные составляющие и, получив A_{xi} в воде и различных растворителях, найти и разность (ΔA_{xi}).

3.3. Разделение суммарных ΔG_c^0 ионов и первичных эффектов среды на ионные составляющие

Попытки разделения суммарных термодинамических характеристик на ионные составляющие предпринимаются уже давно. Однако до настоящего времени нет единого мнения о выборе методов деления и о возможности самого деления. Известно, что разделение суммарных эффектов на ионные составляющие нельзя выполнить без каких-либо нетермодинамических допущений. Обсуждение этих допущений привело некоторых исследователей к мысли о том, что деление на ионные составляющие вообще не имеет смысла [4].

Тем не менее большинство исследователей склонно считать, что разделение на ионные составляющие позволяет решать ряд вопросов, представляющих интерес не только для научных исследований, но и для практики.

Как уже говорилось, разделение на ионные составляющие свободных энтальпий сольватации дает возмож-

ность создать единую шкалу активности ионов, в том числе ионов водорода (кислотность), абсолютную шкалу электродных потенциалов, необходимых для сопоставления ряда равновесных и кинетических свойств растворов.

Правомочность разделения в настоящее время совершенно очевидна, ибо в стандартных состояниях термодинамические характеристики сольватации ионов не зависят от ионов-партнеров, и потому являются объективным свойством отдельных ионов, имеющим вполне определеиное физическое содержание.

Независимость энтальпий гидратации подтверждена К. П. Мищенко в правиле постоянства разностей [114], согласно которому разность $\Delta H_{\text{г}}^{0}$ не зависит от ионов-партнеров.

Уже в самом понятии стандартного состояния ионов в растворе (имеется в виду идеальный раствор, напоминающий по своим свойствам бесконечно разбавленный, но с коицентрацией, равной единице) заложена независимость термодинамических характеристик сольватации для индивидуальных ионов. В связи с этим в стандартном состоянии можно производить деление не только энтальпий сольватации, но и других термодинамических характеристик. Не вдаваясь в подробности истории вопроса, не затрагивая вопросов приоритета, рассмотрим только основные вехи развития представлений о возможности и методах разделения. Большинство работ, в которых делались попытки разделения, посвящены делению на ионные составляющие энтальпии гидратации. Все они (за малым исключением) основаны на зависимости суммарных энтальпий гидратации от ионных радиусов либо других соображениях, главным образом, связанных с размерами ионов.

Ланге и Мищенко [115], учитывая асимметрию диполя молекулы воды, делают вывод о равенстве энтальпий гидратации ионов цезия и иода. И это последнее разделение считается наиболее приемлемым. Оно основано не на зависимости значений энтальпии гидратации от ионных радиусов, а, как было сказано, на других соображениях о размерах ионов, ориентации молекул воды в гидратах ионов и строении самой молекулы воды.

Матяш [116], исследуя зависимость суммарных энтальпий гидратации ΔH_c^0 от ионных радиусов, установил, что она различна для катионов и анионов. Но, приняв то же нетермодинамическое допущение о равенстве нулю $\Delta H_г^0$ ионов с бесконечно большим ионным радиусом, Матяш нашел значения энтальпий гидратации, отличающиеся от полученных К. П. Мищенко примерно на 16—17 ккал/г-ион.

Халливел и Найбург [117], анализируя зависимость ΔH_c^0 от значений ионных радиусов и экстраполируя $\Sigma\Delta H_г^0$ от величин $1/(r+0{,}38)^3$, определили следующее значение $\Delta H_г^0$ для протона — 260,7±2,5 ккал/г-ион. Они также показали расчетным путем, что электростатическая составляющая $\Delta H_г^0$ стремится к нулю при стремлении к нулю $1/(r+0{,}38)^3$.

По Донуайе и Жоликер [53], наиболее надежен метод разделения свободных энтальпий гидратации, основанный на измерении Вольта-потенциалов на границе металл—раствор. Привлечение зависимости ΔH^0 и $\Delta G_г^0$ от радиусов для оценки значений ионных составляющих нецелесообразно, так как не определены истинные размеры ионов.

Разделению на ионные составляющие свободных энтальпий гидратации и сольватации посвящено мало работ. В 1959 г. Н. А. Измайлов предложил метод [118, 119], основанный на анализе зависимости свободных энтальпий сольватации от ионных радиусов и допущении, что свободная энтальпия сольватации иона с бесконечно большим радиусом равна нулю. Однако такой подход содержит в себе некоторые противоречия.

Величина ΔG_c^0 представляет собой сумму двух членов ΔH_c^0 и $T\Delta S_c^0$. Если большинство исследователей склонны считать, что ΔH_c^0 иона с бесконечно большим радиусом обращается в нуль, то в отношении $T\Delta S_c^0$ нельзя априорно утверждать, что и этот член также стремится к нулю с ростом ионного радиуса.

В последние годы в многочисленных работах делаются попытки разделить на ионные составляющие не абсолютные значения термодинамических характеристик

сольватации, а их изменения при переходе от одного растворителя к другому либо так называемые первичные эффекты среды. Нахождение этих величин позволяет решить вопросы о создании единых шкал активности ионов, кислотности и электродных потенциалов по отношению к единому стандарту — водному раствору. Изменение энтальпий и свободных энтальпий при переходе от растворителя к растворителю определяется очень точно и не осложнено погрешностями, связанными с оценкой теплот и энергий кристаллической решетки.

В работе «Единая шкала ионных активностей и электродных потенциалов в этанол-водных растворителях» О. Попович и А. Дилл [120] дают обзор методов разделения суммарных первичных эффектов среды на ионные составляющие. По их мнению, все предложенные методы можно разбить на две основные группы. В одной из них основное нетермодинамическое допущение состоит в том, что жидкостный потенциал на границе раздела вода—неводный растворитель равен нулю и тогда непосредственные измерения э. д. с. цепи с переносом типа

$$\mathrm{Me}\left|\begin{matrix}\mathrm{Me}^+\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\mathrm{Me}^+\\ \mathrm{M}\end{matrix}\left|\mathrm{Me}\right. \qquad (3.\ \mathrm{IV})$$

дают возможность определить искомую величину.

Другая группа базируется на определенной оценке связи между размером ионов и их энергией сольватации.

К первой группе относятся работы Бьеррума и Ларсона [121], Александера и Паркера [122], а также работы, в которых авторы пытаются доказать равенство нулю скачка жидкостного потенциала на границе вода—неводный растворитель [58]. Следует отметить, что значение жидкостного потенциала зависит, в свою очередь, от первичного эффекта среды, поэтому выдвинутое предположение не обосновано [123].

Из методов второй группы следует выделить те, в которых главной задачей является оценка изменения энергии протона. В первую очередь, это индикаторный метод Хамметта [124], основанный на допущении, что незаряженное основание во всех растворителях сохраняет одну и ту же способность принимать протон. Это предположение подверглось серьезной критике, и в настоящее

время показано, что для оценки кислотности в абсолютной шкале функция H_0 пригодна лишь в смесях сильных кислот с водой, для других неводных растворителей различные индикаторы дают и разные значения H_0. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Метод стандартного электрода В. А. Плескова [125] также нельзя считать оптимальным [118], неизменность во всех растворителях сольватации иона цезия мало вероятна.

Штрелов [126] в качестве стандартного электрода предложил ферроцен-ферроцениевый электрод, поскольку для этой окислительно-восстановительной системы с большими ионами ферроцения должно выполняться условие постоянства его потенциала в различных растворителях.

В ряде работ сделано допущение о равенстве первичного эффекта среды для иона и незаряженной частицы [63, 127].

По Альфенар и де-Линьи [61], электрическая составляющая первичного эффекта среды действительно обращается в нуль при бесконечно большом радиусе иона, но при разделении на ионные составляющие необходимо учитывать взаимодействие «незаряженного» иона со средой. Поправку на энергию этого взаимодействия они находили путем приравнивания ее энергии сольватации атомов благородного газа или молекул с $r_M = r_i$.

Известны работы [128—130], в которых при разделении суммарного первичного эффекта среды на ионные составляющие допускали равенство $\lg\gamma_0$ катионов и анионов больших размеров. Например, первичный эффект среды оценивали по данным о растворимости таких солей, как $(Am)_4N^+B(Ph)_4^-$, либо арсониевые.

Н. А. Измайлов и В. В. Александров [131] предложили метод разделения первичного эффекта среды, сущность которого заключается в следующем. По Н. А. Измайлову, величина $\lg\gamma_{0\pm}$ может быть представлена как сумма двух слагаемых:

$$\lg\gamma_{0\pm} = \lg\gamma_0^{осн} + \lg\gamma_0^{эл}, \qquad (3.13)$$

одно из которых ($\lg\gamma_0^{осн}$) определяется экспериментально по величинам констант реакций обмена протона

$$MH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M, \qquad (3.14)$$

где М — молекула неводного растворителя

$$K_r = \frac{a_{H_3O} + a_M}{a_{MH} + a_{H_2O}}. \qquad (3.15)$$

Связь между $\lg\gamma_{0_{C}}^{осн}$ и K_r выражается уравнением

$$\lg\gamma_0^{осн} = \frac{1}{2}\lg K_r + \frac{1}{2}\lg\frac{a^0_{H_2O}}{a^0_M}. \qquad (3.16)$$

Учитывая, что $\lg\gamma_{0\pm}$ по определению связан с величинами $\lg\gamma_{0i}$ ионов соотношением (например, для ионов хлористого водорода)

$$2\lg\gamma_{0\pm} = \lg\gamma_{0MH^+} + \lg\gamma_{0Cl^-}, \qquad (3.17)$$

приравняв (3.13) и (3.17), приходим к соотношению

$$\lg\gamma_{0MH^+} = \lg\gamma_{0\pm} + \lg\gamma_0^{осн} + \lg\gamma_0^{эл} - \lg\gamma_{0Cl^-}. \qquad (3.18)$$

Если сделать допущение, что $\lg\gamma_0^{эл} = \lg\gamma_{0Cl^-}$, т. е. изменение ΔG^0_c для хлорид-иона такое же, как и так называемая электрическая часть для протона, мы приходим к соотношению

$$\lg\gamma_{0MH^+} = \lg\gamma_{0\pm} + \lg\gamma_0^{осн}. \qquad (3.19)$$

Константы обмена измерялись индикаторным методом, разработанным Кольтгофом и Гассом. Кроме того, мы разработали новый метод определения этих констант, основанный на исследовании влияния малых добавок воды на э. д. с. цепи без переноса, содержащей неводный раствор сильной кислоты (HCl). Сущность этого метода может быть проиллюстрирована при рассмотрении уравнения (3.20), связывающего величины стандартной э. д. с. цепи в неводном растворителе $E_{0i}^{м}$ и в смеси с малыми добавками воды $E_{0i}^{см}$, с константой обмена реакции (Kr) и активностью добавляемой воды (a_{H_2O})

$$E_{0i}^{см} = E_{0i}^{М} + \theta\lg\left(1 + \frac{K_r}{a^0_M}a_{H_2O}\right). \qquad (3.20)$$

3.1. Значения первичных эффектов среды для протона (gl $\gamma_{0_{MH^+}}$) в различных растворителях, Т-298К

Система	Массовое содержание 1-го компонента, %*													Этанол—47% Бензол—47% Вода—6%
	10	20	25	30	40	50	60	70	75	80	90	95	100	
Пропанол-2—вода	—	0,15	—	—	—	0,52	—	0,96	—	—	1,94	—	4,23	—
Этиленгликоль — вода	0,09	—	—	0,25	—	0,44	—	0,73	—	—	1,36	1,75	2,71	—
ДМФА — вода**	0,09	—	—	0,42	—	0,68	—	1,13	—	—	2,47	—	2,79	—
ДМСО — вода [122]	—0,03	—0,17	—	—	—0,74	—	—2,44	—	—	—4,41	—5,30	—	—5,7	—
Этанол-бензол	—	—	6,49	—	—	5,73	—	—	4,31	—	—	—	3,9	2,72

Примечание*. По данным работы [119], при 100%-ном содержании 1-го компонента: аммиак — —15,8; метанол — 3,1; н-амиловый спирт — 4,2; ацетон — 3,3; ацетонитрил — 5,5; муравьиная кислота — 10,0.

** Содержание ДМФА дано в % по объему.

3.2. Значения $\lg\gamma_{0MH^+}$ при различных температурах

Система	Мольное содержание М, %	Т К											
		293	298	303	308	313	318	323	328	333	338	343	348
Этиленгликоль — вода	4,9	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,17
	30,3	0,57	0,57	0,57	0,58	0,58	0,58	0,60	0,60	0,60	0,61	0,62	0,64
	46,5	0,82	0,84	0,84	0,85	0,86	0,87	0,89	0,90	0,91	0,91	0,92	0,94
	53,7	0,92	0,93	0,94	0,96	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00	1,01	1,04	1,06
	62,2	1,10	1,11	1,12	1,14	1,14	1,15	1,16	1,16	1,17	1,18	1,19	1,21
	72,3	1,36	1,36	1,36	1,37	1,38	1,39	1,39	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44
	84,6	1,74	1,75	1,76	1,76	1,77	1,77	1,77	1,78	1,78	1,78	1,78	1,79
	96,6	2,34	2,35	2,34	2,35	2,35	2,36	2,36	2,37	2,38	2,38	2,39	2,39
	100	2,71	2,71	2,71	2,72	2,72	2,73	2,73	2,74	2,75	2,76	2,76	2,78
н-Амиловый спирт — вода	70	2,41	2,43	2,47	2,50	2,52	—	2,64	—	—	—	—	—
	80,2	2,78	2,84	2,86	2,92	2,95	—	3,02	—	—	—	—	—
	91	3,37	3,39	3,42	3,48	3,50	—	3,58	—	—	—	—	—
	95,5	3,65	3,67	3,72	3,73	3,80	—	3,84	3,88	3,89	—	—	—
	98,4	4,02	4,05	4,07	4,09	4,15	—	4,18	4,22	4,22	—	—	—
	100	5,01	5,00	4,91	4,92	4,91	—	4,82	4,81	4,80	—	—	—

При выводе этого уравнения были сделаны допущения: 1) реакция обмена есть специфическое свойство протона и с хлорид-ионом такой реакции не происходит; 2) диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя при малых добавках воды меняется очень мало.

Методом э. д. с. и индикаторным методом определены константы обмена во многих чистых неводных и смешанных растворителях при различных температурах. Из выражения

$$K'_r = \frac{C^0_M}{K_r} = \frac{a_{MH^+}}{a_{H_3O^+}} a_{H_2O} \qquad (3.21)$$

следует, что $K'_ч$ характеризует отношение активностей ионов лиония и гидроксония при активности добавляемой воды, равной единице.

В табл. 3.1 приведены значения первичных эффектов среды для протона в различных растворителях при T = 298 К. В табл. 3.2 даны значения $\lg\gamma_{0MH^+}$ при различных температурах.

3.4. Сопоставление кислотности растворов в различных растворителях

Уже давно обратили внимание на то, что действие протона на кислотно-основное равновесие, на кинетику каталитических реакций и ряд других свойств неодинаково при равных концентрациях и активностях в растворах в различных растворителях. Это вполне естественно, так как действие протона определяется не только его концентрацией, изменением энергетического состояния по сравнению с состоянием в стандартном растворе (это все находит свое отражение в активности), но и энергией взаимодействия с молекулами растворителя. В связи с этим при сопоставлении кислотности необходимо учитывать и различия в энергиях взаимодействия с молекулами растворителя в стандартных состояниях.

Было сделано много попыток создания единой шкалы кислотности водных и неводных растворов, в которой бы кислотность растворов в различных растворителях выражалась в сопоставимых единицах. Так, Бренстеду [132] удалось дать, с нашей точки зрения, правильное принципиальное решение этого вопроса введением так

называемого потенциала кислотности, выражаемого химическим потенциалом протона. Однако в связи с тем, что мы не можем оперировать абсолютными значениями этой величины, да еще для отдельного иона, этот метод не получил дальнейшего распространения.

Хамметт [133, 134] предложил для сопоставления кислотности водных и неводных растворов использовать индикаторный метод, выбрав для этой цели незаряженные индикаторы-основания. Идея Хамметта заключалась в том, что способность незаряженного основания воспринять протон из растворов в различных средах остается неизменной, и чем больше незаряженного индикатора-основания перейдет в ионную форму, тем кислее раствор, независимо от того, в каком растворителе он создан.

Количественно эта идея выражается следующим уравнением:

$$pa_{H^+} = pK_{aB} = \lg \frac{m_B}{m_{BH^+}} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}, \qquad (3.22)$$

где K_{aB} — константа диссоциации, в которую входят активности, отнесенные к стандарту в данном растворителе. Если допустить, что pK_{aB} не зависит от растворителя, то изменение кислотности при переходе от одного растворителя к другому определяется лишь соотношением концентрации форм индикатора, которое можно определить спектрофотометрически. Тогда приближенно (считая, что $\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = 1$) кислотность раствора определяется величиной

$$H_0 = pK_{aB} + \lg \frac{m_B}{m_{BH^+}}. \qquad (3.23)$$

Это выражение и получило название фуикции Хамметта, которая нашла широкое распространение для сопоставления и просто для оценки кислотности в неводных растворителях. Как видно из приведенного выше, функция кислотности Хамметта H_0 не является точной мерой активности протона или pa_{H^+}, так как в ней не находят отражения изменения коэффициентов активности иона и молекулы индикатора, которые при переходе от одного растворителя к другому могут быть весьма су-

щественными. Кроме того, постоянство константы K_{aB} индикаторов-оснований далеко не всегда выдерживается для разных растворителей. Критике метода Хамметта посвящено много работ, из которых следует упомянуть наиболее обстоятельные. Шварценбах [135] рассмотрел не только индикаторы-основания, но и ряд других и пришел к заключению об ограниченности применения метода. Н. А. Измайлов [118] обстоятельно теоретически исследовал недостатки метода Хамметта.

Широкому распространению метода Хамметта с нашей точки зрения способствовали два обстоятельства: экспериментально установленное постоянство констант диссоциации оснований K_{aB} в ряде неводных растворителей и смесях их с водой, а также логические предположения о том, что молекула и ион индикатора при больших размерах и различиях всего на маленький протон могут иметь приблизительно одинаковую энергию взаимодействия с растворителем. Однако, как было показано в работах Н. А. Измайлова и сотр. [135—137], константы диссоциации оснований довольно существенно изменяются при переходе от одного растворителя к другому. Установлено дифференцирующее действие растворителей на силу оснований, а также то, что константы диссоциации, определяемые электрометрическими методами и индикаторным методом, не совпадают.

В связи с тем что для измерений H_0 в широком диапазоне необходимо использовать набор индикаторов, увеличиваются трудности в обосновании того факта, что функция H_0 является строгой количественной мерой кислотности, дающей возможность сопоставления ее в различных растворителях.

Н. А. Измайлов также показал, что дело даже не столько в изменении констант диссоциации при переходе от одного растворителя к другому. Если равновесие индикатора выразить через активности, отнесенные к единому стандартному состоянию, то мы придем к выражению

$$K^0_{aB} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}}, \qquad (3.24)$$

в котором K^0_{aB} является величиной, действительно не меняющейся при переходе от одного растворителя к другому.

Из выражения для $pa = -\lg a_{MH^+}$, где a_{MH^+} — активность иона водорода, отнесенная к единому стандартному состоянию и являющаяся сопоставимой количественной мерой кислотности в различных растворителях, следует, что функция Хамметта существенно отличается от этой величины:

$$pA = pK^0_{a_B} + \lg \frac{m_B}{m_{BH^+}} + \lg \frac{\gamma_{0B}}{\gamma_{0BH^+}} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (3.25)$$

или

$$pA = H_0 + \lg \frac{\gamma_{0B}}{\gamma_{0BH^+}} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}. \quad (3.26)$$

Можно высказать некоторые соображения о том, как будут меняться последние два члена при переходе от стандартного растворителя, воды, к неводным растворам. Первичный эффект среды для незаряженной частицы В может быть определен экспериментально, например, по растворимости в воде и в неводном растворителе. Концентрационные коэффициенты активности этой же частицы, по всей вероятности, будут незначительно отличаться от единицы, если речь идет об измерении кислотности в относительно разбавленных растворах. Этого уже нельзя сказать о концентрационном коэффициенте активности иона. В некоторых неводных растворителях даже при относительно малых ионных силах коэффициенты активности существенно отличаются от единицы. Но самой трудной задачей является оценка первичного эффекта среды для иона BH^+ (γ_{0BH^+}).

В конечном итоге можно сделать такое заключение, что в функции Хамметта, назначение которой—отразить не только изменение концентрации протонов, но и их энергетического состояния при переходе от растворителя к растворителю (первичный эффект среды), эта последняя величина, выраженная через первичный эффект другого иона, совсем не учитывается. Ион BH^+ значительно больше протона и, вероятно, его первичный эффект среды меньше. Кроме того, он в какой-то мере может компенсироваться первичным эффектом среды незаряженной частицы «В», но это лишь предположения. Шварценбах [135] в своей работе показал, что присоединение протона к В может сильно сказаться на величине изменения энергии пересольватации В.

Большое распространение функции H_0 получила для характеристики кислотности в системах вода—сильная кислота и смеси кислот. Надо полагать, что в концентрированных растворах кислот обычные коэффициенты активности существенно отличаются от единицы и потому последний член уравнения (2.73) должен вносить существенную погрешность в величину кислотности (pA), выражаемую через H_0.

Как уже говорилось, для реализации шкалы необходимо знать величины $\lg \gamma_{0MH^+}^{*}$ в соответствующих растворителях. В качестве первого приближения Н. А. Измайлов рекомендовал пользоваться вместо $\lg \gamma_{0MH^+}$ средней величиной единого нулевого коэффициента активности ионов сильных кислот $\lg \gamma_{0\pm HX}$, представляющей собой среднюю энергию переноса ионов HX из стандартного неводного раствора в стандартный раствор в воде, деленную на 2,3 RT, т. е.

$$\lg \gamma_{0\pm HX} = \frac{\Delta \Sigma A_x}{\nu_i 2,3RT}, \qquad (3.27)$$

где ν_i — в общем случае число ионов, на которые распадается электролит. Основанием для этого послужило то, что $\lg \gamma_0 \pm$ для таких кислот, как HCl, HBr, H_2SO_4, практически совпадают между собой. Таким образом, это первое приближение основывается на допущении о равенстве энергии пересольватации протона и соответствующих анионов кислот.

В предыдущем разделе мы рассмотрели способы разделения суммарных термодинамических характеристик сольватации и первичных эффектов среды на ионные составляющие. Там же были приведены значения первичных эффектов среды — $\lg \gamma_{0MH^+}$ — для протона, полученные нами в настоящей работе (табл. 3.1). По этим данным с помощью уравнения (3.5) были рассчитаны величины pA для ряда буферных растворов в различных растворителях. Они приведены в табл. 3.3.

Из рассмотрения данных следует, что для некоторых буферных растворов величина pA остается приктически постоянной либо мало меняется с изменением состава растворителя, т. е. буферный раствор сохраняет свои буферные свойства и при замене растворителя.

3.3. Значения единой кислотности $pA = pa_{H^+}$ в различных растворителях, $T = 298K$

Буфер*	Массовое содержание 1-го компонента в системах, %								
	Пропанол-2 — вода					Этиленгликоль—вода			
	20	50	70	90	100	30	70	90	100
Тетраоксалатный	1,82	1,81	1,97	—	—	1,82	1,50	1,73	—
Салицилатный	3,16	3,51	3,89	3,70	3,60	—	—	—	—
Гидротартратный	—	—	—	—	—	3,73	4,08	4,48	4,62
Бифталатный	4,37	4,61	4,51	—	—	4,31	4,50	4,83	5,18
Бензоатный	—	—	5,43	5,53	—	—	—	—	—
Ацетатный	—	—	—	5,63	5,52	—	—	—	—
Фосфатный						7,17	7,04	7,44	7,93

Буфер	Диметилсульфоксид—вода					Бензол—этанол			Бензол — 47 % Этанол — 47 % Вода — 6 %
	20	40	60	80	100	25	50	75	
п-Толуолсульфонатный	—	—	—	—	—	−1,60	−2,44	−2,34	0,09
Тетраоксалатный	2,02	2,75	4,92	7,10	—	—	—	—	—
Салицилатный	3,24	3,97	5,97	8,35	12,1	4,12	3,52	3,41	4,01
Бензоатный	4,59	5,61	8,08	11,54	16,19	5,87	5,23	5,06	5,68
Бифталатный	4,65	5,80	8,38	—	—	—	—	—	—
Ацетатный	5,13	6,13	8,64	12,34	17,52	—	—	—	—
Тетраборатный	10,05	11,61	—	—	—	—	—	—	—

Буфер*	Объемное содержание 1-го компонента в системе Диметилформамид—вода, %					
	10	30	50	70	90	100
Тетраоксалатный	2,14	1,87	1,74	1,91	—	—
Салицилатный	2,84	2,67	2,79	2,83	3,33	5,20
Гидротартратный	3,69	3,67	—	—	—	—
Бифталатный	4,28	4,46	—	—	5,15	—
Бензоатный	4,20	4,75	4,64	5,16	6,25	9,30
Фосфатный	7,04	7,16	—	—	—	—
Фенолятный	10,01	10,08	10,61	11,18	11,72	—

* Примечание. Составы буферных растворов указаны в табл. 2.10, 2.15, 2.16, 2.19, 2.20.

Такое свойство растворов объясняется тем, что при замене растворителя константы ионизации кислот бу-

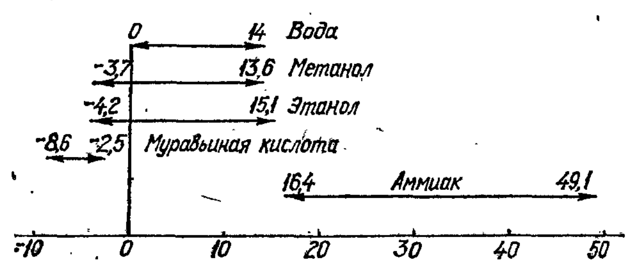


Рис. 3.1. Относительное расположение кислотности в единой шкале pA

ферного раствора уменьшаются при увеличении содержания неводного растворителя, что приводит, в свою очередь, к уменьшению концентрации ионов водорода. Однако при этом происходит уменьшение энергии сольватации протона, приводящее к увеличению кислотности. В ряде растворителей эти эффекты примерно компенсируют друг друга. В смесях этанола с бензолом превалирует уменьшение энергии сольватации, чем объясняется увеличение кислотности одного и того же буфера при увеличении содержания бензола.

На рис. 3.1 приведено относительное расположение шкал pA в различных растворителях. Протяжённость шкалы определяется величиной ионного произведения растворителя, а сдвиг от нуля — величиной $\lg\gamma_{0MH^+}$.

ГЛАВА 4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

4.1. Температурные изменения суммарных энергий гидратации ионов

Для оценки температурной зависимости ΔG^0_c энергетического состояния ионов в растворе нами был использован метод э. д. с. цепей без переноса.

На примере оценки изменения $\Delta G^0_г$ рассмотрим принципиальные основы этого метода. Зная стандартные э. д. с. цепи (3.III) без переноса при различной температуре (табл. 4.1), можно найти энтропию реакции, протекающей в этой цепи:

$$\frac{1}{2}H_2 + AgCl \rightarrow Ag + Cl^- + H^+; \qquad (4.1)$$

$$\Delta S_{р\text{-}ции} = F\frac{\partial E_{0t}}{\partial T} = S^{р\text{-}р}_{H^\pm} + S^{р\text{-}р}_{Cl^-} + S^{тв}_{Ag} - \frac{1}{2}S^{газ}_{H_2} - S^{тв}_{AgCl}. \qquad (4.2)$$

Из этого соотношения определили суммарные значения энтропии ионов в стандартном растворе при различных температурах

$$S^{р\text{-}р}_{i} = S^{р\text{-}р}_{H^+} + S^{р\text{-}р}_{Cl^-} = F\frac{\partial E_{0t}}{\partial T} + \frac{1}{2}S^{газ}_{H_2} - S^{тв}_{Ag} + S^{тв}_{AgCl}. \qquad (4.3)$$

По соотношению Тетроде-Саккура

$$S^{газ} = 2{,}303\,R\left(\frac{3}{2}\lg A + \frac{5}{2}\lg T - \lg p + \lg Q_e - 0)5055\right), \qquad (4.4)$$

где A — атомная масса; p — давление в атм; Q_e—кратность вырождения основного состояния (для атомов и молекул, обладающих структурой инертного газа Q_e=

4.1. Стандартные э. д. с. цепи $Pt(H_2)|HCl|AgCl, Ag$ в различных растворителях при разных температурах

ТК	Мольное содержание этанола в смесях с водой, %							
	0	12,8	20,1	28,8	50,0	60,4	84,4	88,6
283	0,2313	0,2091	0,2050	0,1955	0,1665	—	0,0990	0,0773
288	0,2285	0,2076	0,2024	0,1919	0,1625	—0,110	0,0915	0,0698
293	0,2255	0,2053	0,1994	0,1887	0,1575	—0,140	0,0954	0,0619
298	0,2224	0,2030	0,1960	0,1842	0,1522	—0,160	0,0755	0,0532
303	0,2192	0,2013	0,1922	0,1797	0,1475	—0,185	0,0664	0,0447
308	0,2159	0,1992	0,1882	0,1746	0,1417	—0,210	0,0570	0,0364
313	0,2120	0,1954	0,1850	0,1700	0,1358	—0,232	0,0465	0,0275
318	0,2082	0,1929	0,1811	0,1655	0,1300	—0,255	0,0411	0,0187
323	0,2044	0,1896	0,1769	0,1603	0,1241	—	0,0261	0,0101
328	0,2004	0,1869	0,1732	0,1571	0,1175	—	0,0132	—
333	—	0,1842	—	—	—			—

Продолжение табл. 4.1

ТК	Мольное содержанне этанола, %			Мольное содержание пропанола-2 в смесях с водой, %				
	93,2	96,7	100	23	41	13	85	100
293	—	—0,0715	—	0,1865	0,1467	0,0620	0,0244	—0,111
298	—	—0,0800	—0,0776	0,1818	0,1399	0,0520	0,0103	—0,121
303	—	—0,087	—	0,1760	0,1334	0,0403	0,0034	—0,137
308	—0,102	—0,096	—0,0911	0,1702	0,1254	0,0294	—0,0092	—0,148
313	—0,1125	—0,106	—	0,1644	0,1164	0,0177	—0,0218	—0,162
318	—0,1250	—0,115	—0,1072	0,1585	0,1076	0,0053	—0,0352	—0,177
323	—0,1370	—0,1225	—	0,1518	0,0988	—0,0097	—0,0505	—0,188
328	—0,1470	—0,1325	—0,1256	0,1441	0,0890	—0,0222	—0,0642	—0,203
333	—	—	—0,1497	—	—	—	—	—

ТК	Мольное содержание диметилсульфоксида в смесях с водой, %						
	2,2	5,4	9,0	13,3	18,7	25,7	35,0
293	0,2242	0,2237	0,2235	0,2225	0,2212	0,2180	0,2080
298	0,2208	0,2203	0,2198	0,2190	0,2166	0,2133	0,2033
303	0,2172	0,2167	0,2160	0,2155	0,2120	0,2085	0,1980
308	0,2136	0,2131	0,2121	0,2116	0,2076	0,2036	0,1926
313	0,2096	0,2094	0,2081	0,2076	0,2029	0,1986	0,1871
318	0,2056	0,2053	0,2040	0,2033	0,1978	0,1931	0,1818
323	0,2013	0,2013	0,2000	0,1990	0,1928	0,1879	0,1760
328	0,1970	0,1970	0,1958	0,1942	0,1877	0,1827	0,1695
333	0,1925	0,1930	0,1915	0,1895	0,1830	0,1775	0,1640

Продолжение табл. 4.1.

ТК	Мольное содержание диметилсульфоксида в смесях с водой, %						Мольное содержание диоксана, %
	48,0	67,5	90,0	95,8	97,8	100	48,2
278	—	—	—	—	—	—	—0,0057
283	—	—	—	—	—	—	—0,0208
288	—	—	—	—	—	—	—0,0328
293	0,1875	0,1445	0,0751	0,0603	0,0540	0,0476	—0,0464
298	0,1818	0,1389	0,0701	0,0557	0,0485	0,0408	—0,0583
303	0,1760	0,1324	0,0643	0,0473	0,0413	0,0340	—0,0721
308	0,1701	0,1252	0,0570	0,0400	0,0331	0,0271	—0,0857
313	0,1641	0,1178	0,0487	0,0315	0,0250	0,0191	—0,1002
318	0,1578	0,1098	0,0384	0,0223	0,0162	0,0106	—0,1144
323	0,1515	0,1015	0,0298	0,0128	0,0090	0,0020	—0,1319
328	0,1452	0,0930	0,0232	0,0033	0,0028	—0,0070	—0,1522
333	0,1390	0,0843	0,0136	—0,0070	—0,0105	—0,0157	—

Продолжение табл. 4.1.

ТК	Мольное содержание н-амилового спирта в смесях с водой, %						Муравьная кислота
	70	84,2	92	96	98,4	100	
293	0,0120	—0,019	—0,064	—0,080	—0,106	—0,160	—0,2244
298	0,0025	—0,033	—0,075	—0,093	—0,120	—0,172	—0,2301
303	—0,0100	—0,044	—0,103	—0,107	—0,132	—0,179	—0,2399
308	—0,0210	—0,059	—0,115	—0,121	—0,143	—0,191	—0,2469
313	—0,0290	—0,072	—0,129	—0,135	—0,156	—0,203	—0,2572
318	—0,0470	—0,085	—0,144	—0,147	—0,167	—0,213	—0,2667
323	—0,0600	—0,097	—	—0,160	—0,180	—0,222	—0,2721
328	—	—0,115	—	0,174	—0,194	—0,235	—
333	—	—0,131	—	—0,188	—0,206	—0,247	—
338	—	—0,145	—	—	—	—0,257	—

ТК	Мольное содержание ацетона в смесях с водой, %						
	2	3	5	64	85	94	100
278	0,2038	0,2285	0,2237	—	—	—	—
283	0,2280	0,2258	0,2206	—	—	—	—
288	0,2250	0,2228	0,2174	0,0279	—0,1143	—0,1653	—0,2825
293	0,2224	0,2200	0,2142	0,0389	—0,1249	—0,1779	—0,2960
298	0,2189	0,2169	0,2102	0,0279	—0,1390	—0,1950	—0,3031
303	0,2147	0,2120	0,2059	—0,0136	—0,1522	—0,2222	—0,3131
308	0,2113	0,2083	0,2020	—0,0011	—0,1707	—0,2347	—0,3241
313	0,2067	0,2043	0,1974	—0,0100	—0,1872	—0,2622	—0,3347
318	0,2025	0,1998	0,1932	—0,0228	—0,1932	—0,2862	—

=1), вычислялись энтропии ионов в газовой фазе и определялись энтропии сольватации по уравнению

$$S_c = S_i^{р-р} - S_i^{газ}. \quad (4.5)$$

Значения производных $\frac{\partial E_{0i}}{\partial T}$ находились графическим дифференцированием либо аналитическим путем, представляя зависимость E_{0i} как функцию температуры в виде многочлена:

$$E_{0i} = E_{0i}^{T_0} + a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 + C(T - T_0)^3 \quad (4.6)$$

или многочлена вида

$$E_{0i} = \frac{A}{T} + B + CT, \quad (4.7)$$

через коэффициенты которых выражались производные или

$$\frac{\partial E_{0i}}{\partial T} = -\frac{A}{T^2} + BT + CT^2, \quad (4.8)$$

или

$$\frac{\partial E_{0i}}{\partial T} = a + 2b(T - T_0) + 3C(T - T_з)^2. \quad (4.9)$$

4.2. Коэффициенты A, B, C уравнения (4.7) зависимости стандартной э. д. с. от температуры $E_{0i} = A/T + B + C$

Цепь	— A	B	$-C \cdot 10^4$	Дисперсия ($S_{об} \cdot 10^3$)
$Pt(H_2)$ | HCl | AgCl, Ag	80,72	0,9578	15,587	0,24
$Pt(H_2)$ | HBr | AgBr, Ag	97,86	0,8776	16,033	0,53
$Pt(H_2)$ | HI | AgI, Ag	39,40	0,2092	7,7136	0,67
Li | LiCl | AgCl, Ag	71,11	3,7832	9,225	0,13
Li | LiBr | AgBr, Ag	89,38	3,7104	9,791	0,68
Na | NaCl | AgCl, Ag	115,26	3,6627	1,142	0,79
Na | NaBr | AgBr, Ag	131,56	3,5794	11,853	0,76
Na | NaI | AgI, Ag	71,03	2,8977	3,322	0,13
K | KCl | AgCl, Ag	56,00	3,4150	2,767	0,53
K | KBr | AgBr, Ag	75,40	3,3486	3,419	0,72
K | KI | AgI, Ag	166,44	2,6780	—4,939	0,92
Cd, $CdCO_3$, $BaCO_3$ | $BaCl_2$ | AgCl, Ag	183,17	2,0330	23,599	0,23
Cd, $CdCO_3$, $SrCO_3$ | $SrCl_2$ | AgCl, Ag	331,99	3,0715	42,366	0,59

Коэффициенты уравнения (4.7) приведены в табл. 4.2.

Кроме того, энтропии ионов в растворе рассчитывались по литературным данным о теплотах растворения и теплоемкостях ионов в растворах, по растворимости.

Расчет по растворимости производился по уравнению

$$S_i^{\text{р-р}} = \Delta S_{\text{р-рения}} + S_{\text{тв}} = \left[\frac{\partial(\sum \nu \mathrm{RT} \ln a_{\text{вас}})}{\partial \mathrm{T}}\right]_{\mathrm{p}} + S^{\mathrm{T_0},\mathrm{T_в}} + \int_{\mathrm{T_0}}^{\mathrm{T}} \frac{\mathrm{C_p}}{\mathrm{T}} d\mathrm{T}, \qquad (4.10)$$

по теплоемкости — по уравнению

$$S_i^{\text{р-р}} = S_i^{\mathrm{T_0},\text{р-р}} + \int_{\mathrm{T_0}}^{\mathrm{T}} \bar{C}^0_{\mathrm{p}_i}\, d \ln \mathrm{T}. \qquad (4.11)$$

Здесь $C^0_{p_i}$ — теплоемкость ионов в растворе при бесконечном разведении с использованием литературных данных об энтропии ионов в растворе при стандартной температуре $S_i^{\mathrm{T_0},\text{р-р}}$.

Сопоставление данных о суммарных энтропиях ионов в растворе, полученных расчетом из э. д. с., растворимости и по теплоемкостям ионов в растворе, показывает, что расхождения не превышают одной энтропийной единицы. В то же время температурные изменения в интервале 273—373 K составляют в зависимости от зарядности и природы ионов от 5 до 20 энтропийных единиц. Кроме того, данные, полученные из зависимости стандартного потенциала от температуры, а также растворимости при температуре 298 K, хорошо совпадают с табличными значениями [139]. Таким образом, нами были впервые получены данные о температурной зависимости энтропии гидратации ионов ряда солей HCl, HBr и HI. Выборочно эти данные представлены в табл. 4.3.

Было установлено, что при всех исследованных температурах суммарные энтропии гидратации ионов отри-

4.3. Суммарные энтропии гидратации ионов ряда электролитов при различных температурах ($-\Delta S^0_г$ Дж/град·моль)

Электролит	ТК					
	273	293	313	333	353	373
HCl	140,6	150,7	158,6	167,0	175,0	178,3
HBr	119,3	133,5	146,9	157,8	167,8	175,4
HI	93,3	113,4	125,2	136,5	145,2	154,9
LiOH	236,1	247,0	253,7	257,4	261,6	267,1
LiCl	153,6	162,8	167,8	172,0	176,2	180,4
LiBr	132,7	145,2	156,6	163,2	169,5	176,2
LiI	106,3	124,7	134,4	141,5	146,5	155,3
NaCl	121,8	131,0	136,0	141,1	145,7	150,3
NaBr	100,9	114,3	125,2	132,3	138,6	145,2
NaI	74,5	93,8	103,0	110,5	115,5	123,5
KCl	82,9	95,8	101,7	106,7	111,3	113,0
KBr	62,0	79,1	90,4	97,5	103,0	106,3
KI	43,9	58,6	68,2	75,8	80,8	85,8
CsCl	64,0	80,0	89,6	—	—	—
CsBr	43,1	63,2	79,1	—	—	—
CsI	16,7	46,9	56,9	—	—	—
NH_4Cl	110,9	117,6	121,8	121,0	—	—
NH_4Br	90,0	101,3	108,4	112,2	—	—
NH_4I	63,6	80,8	86,2	90,4	—	—
$MgCl_2$	356,2	378,0	393,9	407,3	419,8	431,6
$BaCl_2$	240,3	268,3	288,8	306,8	323,6	339,9
$CoCl_2$	368,4	399,8	421,9	432,8	436,6	—

цательны и их абсолютное значение возрастает с повышением температуры. Это возрастание тем больше, чем больше радиусы ионов (рис. 4.1). Максимальные изменения энтропии наблюдались в температурном интервале 273—303 К. Кроме того, значительные изменения выявлены для электролитов, содержащих ион водорода и другие сильно поляризующие ионы. Наименьшие изменения были обнаружены у хлорида аммония.

По К. П. Мищенко влияние иона на растворимость можно рассматривать состоящим из ориентирующего действия в сольватных оболочках ионов и разрушающего действия на структуру растворителя. С учетом этого, а также представлений Самойлова о структуре воды становится понятным нарастание абсолютных значений энтропии, так как с ростом температуры количество не входящих в структурный каркас молекул воды воз-

растает и они легче ориентируются в гидратных оболочках ионов. Увеличение числа этих молекул при постоянной температуре будет тем больше, чем больше размеры иона, так как большие ионы сильнее разрушают

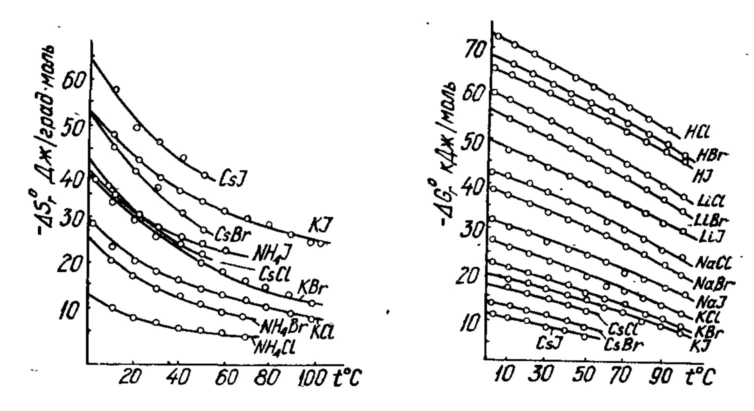


Рис. 4.1. Зависимость суммарных энтропий гидратации ионов от температуры

Рис. 4.2. Зависимость суммарных свободных энтальпий гидратаций ионов галогенидов щелочных металлов от температуры

каркас воды. Разрушающее действие ионов будет тем больше, чем ниже температура, поэтому с ростом температуры для больших ионов падает положительный вклад в энтропию процесса, связанный с разрушением структуры.

Таким образом, нарастание абсолютных значений энтропии гидратаций должно быть больше для больших ионов, чем для малых.

Относительно малые изменения энтропии гидратации хлорида аммония, по-видимому, связаны с тем, что некоторые параметры этих ионов весьма близки к соответствующим значениям параметров воды: например, парциальные мольные объемы. Поэтому замещение молекул воды в жидкой воде этими ионами вносит меньше всего изменений в структуру, особенно при температурах выше 303—313 К.

Исходя из известных термодинамических соотношений

$$-\frac{\partial \Delta G^0_e}{\partial T} = \Delta S^0, \qquad (4.12)$$

мы рассчитали температурные изменения изобарного потенциала гидратации по уравнению

$$\Delta G_{г}^{T} - \Delta G_{г}^{T_0} = -\int_{T_0}^{T} \Delta S_{г} dT. \qquad (4.13)$$

Величины энтропии гидратации как функции температуры представлялись в виде уравнения

$$\Delta S_{г}^{T} = \Delta S_{г}^{T_0} + к (T - T_0) + к_1 (T - T_0)^2, \qquad (4.14)$$

где к — некоторый коэффициент, связанный с величинами а, в, с полинома (4.7). Расчет $\Delta G_{г}$ производился по соотношению

$$-\Delta G_{г}^{T} = -\Delta G_{г}^{T_0} + \Delta S_{г}^{T_0}(T - T_0) + \frac{1}{2} к (T - T_0)^2 + \frac{1}{3} к_1 (T - T_0)^3 \qquad (4.15)$$

4.4. Суммарные свободные энтальпии гидратации ионов некоторых электролитов при различных температурах ($-\Delta G_{г}^{0}$ кДж/моль)

Электролит	ТК					
	273	293	313	333	353	373
HCl	1419,0	1416,5	1413,2	1410,3	1407,8	1404,4
HBr	1389,8	1387,6	1384,3	1381,4	1378,4	1375,5
HI	1357,9	1355,8	1353,8	1350,8	1348,7	1345,8
LiOH	947,4	972,4	967,4	962,4	956,9	951,9
LiCl	841,0	838,0	834,7	831,3	828,0	824,2
LiBr	811,7	808,7	805,8	802,4	799,5	796,2
LiI	777,3	775,2	772,3	769,4	766,9	763,5
NaCl	740,1	737,6	734,6	732,1	729,2	726,3
NaBr	710,4	707,8	705,8	703,2	700,7	698,2
NaI	676,0	674,4	672,3	670,2	667,7	665,6
KCl	666,0	665,2	662,2	660,1	653,8	—
KBr	636,3	635,4	633,3	631,2	625,4	—
KI	601,9	601,9	599,8	598,2	592,3	—
CsCl	611,2	610,7	608,2	—	—	—
CsBr	581,4	581,0	579,3	—	—	—
CsI	547,5	547,5	545,8	—	—	—
NH_4Cl	647,6	646,3	642,6	640,4	637,9	—
NH_4Br	617,8	616,6	613,7	611,6	609,5	—
NH_4	583,9	582,7	580,6	578,5	576,8	—
$MgCl_2$	2554,3	2546,8	2539,2	2531,3	2522,9	2514,5
$BaCl_2$	1965,7	1960,3	1954,9	1949,0	1942,3	1936,0
$CoCl_2$	2680,3	2672,8	2664,4	2656,0	2647,2	—

либо графическим интегрированием по «экспериментальным» данным для $\Delta S_{г}^{0}$. В качестве опорной величины $\Delta G_{г}^{298}$ были взяты величины, приведенные в работе Мищенко и др. [139].

В табл. 4.4 представлены суммарные значения $\Delta G_{г}^{0}$ для некоторых из исследованных электролитов в интервале температур 273—373 К. Как видно из приведенных данных, с ростом температуры абсолютные величины $\Delta G_{г}^{0}$ уменьшаются (рис. 4.2). Эти изменения составляют для галогенидов щелочных металлов ~16—20 кДж/моль в интервале температур 273—373 К, а для галогенидов щелочноземельных металлов ~32—40 кДж/моль. Уменьшение энергии гидратации означает, что с повышением температуры процесс образования гидратов затрудняется. Это связано, вероятно, с тем, что повышение температуры увеличивает подвижность молекул воды и облегчает их выход из гидратной оболочки.

4.2. Разделение суммарных величин на ионные составляющие

Так как для осуществления единой температурной шкалы кислотности водных растворов необходимо иметь данные об изменении энергии гидратации протона, мы предприняли попытку разделения суммарных термодинамических характеристик гидратации на ионные составляющие.

Мы считаем, что при стандартной температуре 298 К наиболее логически обоснованным следует признать деление термодинамических характеристик гидратации, базирующееся на допущении, высказанном К. П. Мищенко о равенстве $\Delta H_{г}^{0}$ цезий- и иодид-ионов. Однако было совершенно не ясно, можно ли распространять это положение на нестандартные температуры. В связи с этим мы произвели разделение температурных изменений энтропий гидратации электролитов на ионные составляющие. В качестве объектов для разделения нами выбран хлорид аммония, для которого изменения суммарной энтропии гидратации минимальны. Мы предположили, что небольшие изменения энтропии гидратации хлорида аммония обусловлены в одинаковой степени присутствием хлорид-иона и иона аммония. Для

расчетов абсолютных значений энтропии ионов использовали значение энтропии иона водорода в растворе, равное 14,2 Дж/град. На основании этого предположения получены следующие данные (табл. 4.5). Описанным образом были найдены $\Delta G_{г}^{0}$ отдельных ионов (табл. 4.6).

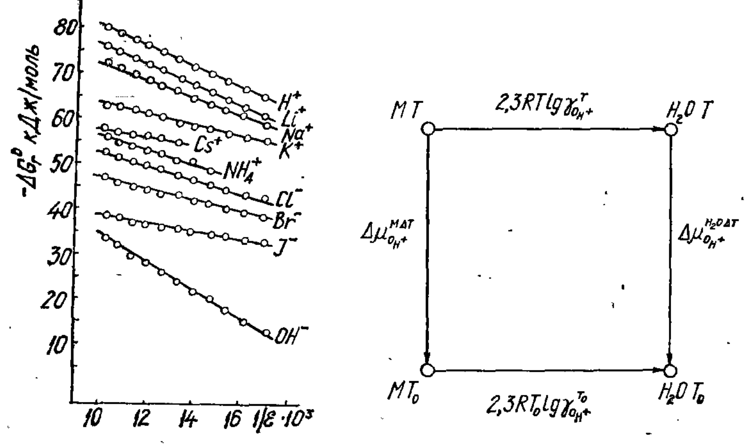


Рис. 4.3. Зависимость свободной энтальпии гидратации отдельных ионов от величины обратной диэлектрической проницаемости

Рис. 4.4. Два пути переноса протона из растворителя M при температуре T в водный раствор при стандартной температуре T_0

4.5. Энтропии гидратации ($\Delta S_{г}^{0}$, Дж/град) отдельных ионов при различных температурах

Ион	ТК					
	273	293	313	333	353	373
H^+	87,1	93,3	100,0	107,2	115,1	119,3
Li^+	100,5	105,1	109,7	112,6	116,4	120,1
Na^+	68,6	74,1	78,3	81,6	85,8	90,0
K^+	29,7	38,9	43,5	46,9	50,2	51,9
Cs^+	10,9	23,0	31,8	—	—	—
NH_4^+	57,8	61,1	62,0	62,4	—	—
Mg^{2+}	249,1	264,1	277,9	286,3	300,6	311,4
Ba^{2+}	133,1	155,3	172,5	187,1	203,0	218,5
Co^{2+}	262,0	285,9	306,4	314,8	317,3	—
Cl^-	53,6	56,9	57,8	59,0	59,4	60,3
Br^-	32,2	40,2	46,5	50,2	52,7	54,4
I^-	6,3	19,7	24,3	28,5	29,7	35,2

Мы предполагаем, что имеющая место линейная зависимость $\Delta G_{\text{г}}^0$ от $1/\varepsilon$ (рис. 4.3) обусловлена влиянием температуры лишь на вторичную или дальнюю гидрата-

4.6. Свободные энтальпии гидратации отдельных ионов при различных температурах ($-\Delta G_{\text{г}}^0$, кДж/г-ион)

Ион	Т К					
	273	293	318	333	353	373
H^+	1083,1	10,81,3	1079,4	1077,4	1075,6	1073,4
Li^+	502,5	500,4	498,3	496,1	494,2	491,8
Na^+	402,0	400,2	399,1	397,5	395,8	394,0
K^+	328,0	327,4	326,6	325,7	324,7	323,7
Cs^+	272,8	272,5	271,9	—	—	—
NH_4^+	309,6	308,5	307,2	306,0	—	—
Mg^{2+}	1881,6	1876,4	1869,0	1863,3	1857,4	1851,4
Ba^{2+}	1546,8	1292,7	1289,4	1285,8	1281,9	1277,8
Cl^-	336,0	334,9	334,0	333,0	332,0	330,9
Br^-	306,6	305,9	305,0	304,0	303,0	301,9
I^-	274,8	274,6	274,1	273,6	273,0	272,4

цию, первичная же остается без изменения. Этим можно объяснить, что величина изменения свободной энтальпии гидратации находится в такой простой зависимости от макросвойства среды — диэлектрической проницаемости.

4.3. Сопоставление кислотности растворов при различных температурах в единой шкале

Как уже говорилось ранее, обычные величины pa_{H^+} непригодны для сравнения кислотности растворов при различных температурах. Они не передают действительного изменения кислотности с изменением температуры, так как отнесены к различным стандартам (свой стандарт при каждой температуре). Для выражения кислотности одного и того же раствора при разных температурах последнюю необходимо уметь оценивать в единой шкале. Такой величиной может быть pA^T (см. (3.6)). Функция $\left(-\dfrac{\Delta\mu}{2{,}3RT_0}\right)$ является величиной, пропорциональной изменению химического потенциала про-

тона и безразмерной. Она обладает тем преимуществом, что при стандартной температуре T_0 численно совпадает с обычной величиной pa_{H^+}, поскольку при этом отношение температур равно единице, а разность ($\mu^T_{0H^+} - \eta^{T_0}_{0H^+}$) обращается в нуль.

Для реализации такой шкалы кислотности в любом растворителе необходимо знать величины ($\mu^T_{0H^+} - \mu^{T_0}_{0H^+}$) — температурные изменения энергии сольватации протона в стандартных растворах. Эти величины были определены путем разделения на ионные составляющие суммарных температурных изменений энергии гидратации ионов кислот и солей. Приведем величины $\Delta\mu_{0H^+}$ для водных растворов в довольно широком интервале температур (273—368 К), а также сопоставление величин pH и pA′ для некоторых стандартных буферных растворов (табл. 4.7).

4.7. Значения — $\Delta\mu_{0H^+}$, pH и pA^T для некоторых стандартных буферных растворов в зависимости от температуры [110]

ТК	$\dfrac{-\Delta\mu_{0H^+}}{2{,}3R\cdot 298}$	Тетраоксалат калия 0,05 М		Кислый тартрат калия (насыщенный при 25°С)		Кислый фталат калия 0,05 М		0,025М K_2HPO_4 0,025М NaH_2PO_4		Бура 0,01М	
		pH	pA^T	pH	pA^T	pH	pA^T	pH	pA^T	pH	pA^T
273	0,38	1,67	1,92	—	—	4,01	4,06	6,98	6,79	9,46	9,06
283	0,23	1,67	1,72	—	—	4,00	4,03	6,92	6,81	9,33	9,09
298	0	1,68	1,68	3,55	3,55	4,00	4,00	6,86	6,86	9,18	9,18
313	—0,25	1,70	1,53	3,54	3,46	4,03	3,98	6,84	6,92	9,07	9,26
323	—0,60	1,73	1,31	3,56	3,37	4,10	3,96	6,84	7,03	8,96	9,40
343	—0,98	1,77	1,09	3,61	3,27	4,16	3,92	6,86	7,12	8,89	9,52
368	—1,28	1,81	0,92	3,68	3,23	4,23	3,91	6,89	7,19	8,83	9,58

Характерно, что с ростом температуры кислотность кислого раствора HCl возрастает, в то время как в обычных единицах pa_{H^+} она падает. Имеются растворы, для которых величина pA^T остается практически неизменной в связи с тем, что уменьшение энергии связи протона с растворителем компенсируется увеличением их концентрации с ростом температуры.

Для реализации шкалы pA^T, т. е. для сопоставления кислотности растворов при любой температуре в других

растворителях необходимо знать $\Delta\mu^{M\Delta T}$ в заданном растворителе. В связи с этим надо исследовать в них влияние температуры на энергетическое состояние ионов и разделить эти изменения на ионные составляющие.

Расчеты pA^T можно производить по уравнению (3.6), заменив в нем индексы H_2O на индекс М:

$$pA^T = \frac{T}{T_0}\, pa^{MT}_{H^+} - \frac{\mu^{MT}_{H^+} - \mu^{MT_0}_{0H^+}}{2{,}3\, RT_0}. \tag{4.16}$$

В случае же необходимости сопоставления кислотности растворов в разных растворителях и при различных температурах, следует воспользоваться шкалой pA^T_0.

Для этого не обязательно знать $\Delta\mu_{0H^+}$ при всех температурах и во всех растворителях. Достаточно знать $\Delta\mu^{H_2O,\Delta T}_{0H^+}$ для воды и первичный эффект среды при заданной температуре [140].

Покажем два возможных пути переноса протона из растворителя М при температуре Т в водный раствор при T_0 (рис. 4.4): 1) переход от температуры Т к стандартной T_0 в пределах растворителя М характеризуется изменением химического потенциала протона $\Delta\mu^{M,\Delta T}_{0H^+}$, и последующий перенос протона из растворителя М в воду при T_0 определяется величиной $2{,}3RT_0 \lg \gamma^{T_0}_{0_{H^+}}$;

2) перенос протона из растворителя М в воду при температуре T_0 определяется величиной $2{,}3\ RT \lg \gamma^{T}_{0H^+}$, и переход от температуры Т к T_0 в водном растворе характеризуется изменением химического потенциала протона $\Delta\mu^{H_2O,\Delta T}_{0H^+}$.

Рассматривая первый путь переноса, получим

$$pA^T_0 = -\frac{\Delta\mu^{M,\Delta T}_{0H^+}}{2{,}3RT_0} - \lg \gamma^{T_0}_{0_{H^+}} + \frac{T}{T_0}\, pa^{MT}_{H^+}. \tag{4.17}$$

Во втором случае после соответствующих подставок и преобразований находим

$$pA^T_0 = \frac{\Delta\mu^{H_2O,\Delta T}_{0H^+}}{2{,}3RT_0} + \frac{T}{T_0}\left(pa^{MT}_{H^+} - \lg \gamma^{T}_{0H^+}\right) = -\frac{\Delta\mu^{H_2O,\Delta T}_{0H^+}}{2{,}3RT_0} + \frac{T}{T_0}\, pA. \tag{4.18}$$

4.8. Величины pa_{H^+} и pA_0^T буферных растворов в системе этиленгликоль — вода

Буфер, моль/л	ТК	pa_{H^+}	pA_0^T	pa_{H^+}	pA_0^T	pa_{H^+}	pA_0^T	pa_{H^+}	pA_0^T	ТК	pa_{H^+}		pA_0^T		pa_{H^+}		pA_0^T	
		H_2O		C=10		C=30		C=50			C=70		C=90		C=95		C=100	
Тетраоксалат калия, 0,05	298,15	1,68	1,68	2,04	1,95	2,07	1,82	2,08	1,64	298,15	2,23	1,50	3,09	1,73	3,43	1,68	—	—
	318,15	1,70	1,47	2,06	1,75	2,12	1,66	2,03	1,37	318,15	2,33	1,34	3,15	1,54	3,65	1,66	—	—
Кислый тартрат калия, насыщенный	298,15	3,56	3,56	3,68	3,59	3,98	3,73	4,34	3,89	298,15	4,81	4,08	5,84	4,48	6,32	4,57	7,33	4,62
	318,15	3,55	3,43	3,68	3,48	3,97	3,63	4,31	3,80	318,15	4,93	4,11	5,81	4,38	6,32	4,51	7,24	4,48
Бифталат калия, 0,05	298,15	4,01	4,01	4,33	4,24	4,56	4,31	4,78	4,33	298,15	5,23	4,50	6,19	4,83	6,61	4,86	7,89	5,18
	318,15	4,04	3,97	4,36	4,20	4,59	4,30	4,80	4,32	318,15	5,26	4,46	6,17	4,76	6,66	4,88	7,80	5,08
Моногидрофосфат натрия, 0,025	298,15	6,86	6,86	7,21	7,21	7,42	7,17	7,46	7,02	298,15	7,77	7,04	8,80	7,44	9,20	7,45	10,64	7,93
+ дигидрофосфат калия, 0,025	318,15	6,83	6,94	7,22	7,25	7,49	7,39	7,45	7,15	318,15	7,86	7,24	8,80	7,57	9,22	7,61	10,64	8,11

Примечание. С — массовое содержание этиленгликоля, %.

Удобство предлагаемой величины заключается в том, что при стандартной температуре в водном растворе она совпадает с обычным значением pa_{H^+}, в неводном — с величиной pA, в данном растворителе при различных температурах обращается в единую температурную шкалу pA^T.

Де-Линьи и Альфенаар [141], используя аналогичный подход, получили уравнение

$$pH_{st} = \frac{\mu^0_{H^+,298} - \mu^0_{H^+,T}}{2,3\ RT} + pH_{st^*} - \lg \gamma^0_{H^+}, \qquad (4.19)$$

где pH_{st} представляет величину pH в единой шкале кислотности; pH_{st^*} — в шкале для данного растворителя при заданной температуре T. В отличие от наших уравнений (4.17) и (4.18) в качестве коэффициента пропорциональности берется величина 1/2RT, что должно приводить к множеству температурных шкал.

Мы определяли кислотность некоторых буферных растворов в этиленгликоле и его смесях с водой в единой шкале pA^T_0 по уравнениям (4.17) и (4.18), получив совпадающие результаты. Необходимые для расчета величины взяты из [110, 142], разделение суммарных первичных эффектов среды на ионные составляющие проведено по методу [131].

Из табл. 4.8 следует, что при переходе от воды к этиленгликолю для некоторых буферных растворов pa_{H^+} =3,8—3,9 ед. pH, а pA^T_0 — всего 1,1—1,2 ед. pH. Эти малые изменения pA^T_0 связаны с влиянием ряда факторов: изменением констант ионизации кислот буферных растворов, энергии сольватации протона, ионных коэффициентов активности и др.

ГЛАВА 5

ИОННЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ЧИСТЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

5.1. Общие положения

При определении кислотности растворов важно знать, к какой области отнести данный раствор: кислой или щелочной. Заключение об этом можно сделать лишь в том случае, если известно ионное произведение растворителя или константы автопротолиза (K_i).

Если речь идет о разбавленных растворах в чистых растворителях, под константой автопротолиза понимают произведение активностей лионий- и лиат-ионов. Это справедливо, во всяком случае, для протолитических растворителей.

Строго говоря, диссоциация растворителя на ионы описывается законом действующих масс, поэтому мы вправе записывать следующее соотношение, характеризующее состояние равновесия в растворе:

$$K = \frac{a_{\text{лиония}}\, a_{\text{лиат}}}{a_{\text{недис}}}. \tag{5.1}$$

В разбавленных растворах при малой диссоциации растворителя на ионы можно считать, что

$$a_{\text{лиония}}\, a_{\text{лиат}} = K a_{\text{недис}} = K_i. \tag{5.2}$$

Нейтральной средой считается такая, в которой концентрация (активность) лиат-ионов и ионов лиония равны и pH нейтральной точки определяется соотношением

$$pH_{\text{нейт}} = \frac{1}{2} \lg K_i. \tag{5.3}$$

Для разных растворителей $pH_{\text{нейт}}$ различны. Например, для воды $pH_{\text{нейт}}=7$, для метанола — 8,5. В случае смешанных растворителей не ясно, что надо понимать под ионным произведением или константой автопротолиза.

Не останавливаясь на дискуссии по этому вопросу, отметим, что в смешанном растворителе много равновесий. В смесях протолитических растворителей с водой

принято по аналогии, что K_i — это произведение сумм активностей лионий- и лиат-ионов [143];

$$K_i = (\sum a_{MH^+})(\Sigma a_{(M-H)^-}), \qquad (5.4)$$

где Σa_{MH^+} и $\Sigma a_{(M-H)^-}$ — суммы активностей лионий- и лиат-ионов соответственно.

Рассмотрим двухкомпонентный растворитель. Компоненты его AB и CD пусть обнаруживают самодиссоциацию по схеме

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-, \ K_{AB'} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}; \qquad (5.5)$$

$$CD \rightleftarrows C^+ + D^-, \ K_{CD'} = \frac{A_{C^+} A_{D^-}}{A_{CD}}. \qquad (5.6)$$

Помимо этих равновесий возможны еще и такие:

$$AD \rightleftarrows A^+ + D^-, \ K_{AD'} = \frac{E_{A^+} a_{D^-}}{a_{AD}}; \qquad (5.7)$$

$$CB \rightleftarrows C^+ + B^-, \ K_{CB'} = \frac{a_{C^+} a_{B^-}}{a_{CB}}. \qquad (5.8)$$

Рассмотрим случай, когда более сложные равновесия (типа $AD + D^- \rightleftarrows AD^2$) отсутствуют. Если растворитель — двухкомпонентный (AB+CD), то концентрации m_{AD} и m_{CB} должны быть много меньше по сравнению с m_{AB} и m_{CD}. Если в то же время концентрации заряженных частиц m_{A^+}, m_{B^-}, m_{C^+}, m_{D^-} много меньше концентраций недиссоциированных частиц m_{AB}, m_{CD}, m_{AD}, m_{CB}, то можно принять, что при данном составе растворителя активности недиссоциированных частиц A_{AB}, A_{CD}, A_{AD}, A_{CB} — постоянные величины (не зависят от добавления к нему небольших количеств кислот, оснований или солей). В этом случае уравнения (5.5)—(5.8) можно записать так:

$$K_{AB'} a_{AB} = K_{AB} = a_{A^+} a_{B^-}; \qquad (5.9)$$

$$K_{CD'} a_{CD} = K_{CD} = a_{C^+} a_{D^-}; \qquad (5.10)$$

$$K_{AD'} a_{AD} = K_{AD} = a_{A^+} a_{D^-}; \qquad (5.11)$$

$$K_{CB'} a_{CB} = K_{CB} = a_{C^+} a_{B^-}. \qquad (5.12)$$

5.1. Значения стандартных э. д. с. цепи 3.III (E_{0i}, мВ) и ионных произведений (pK_i) в различных растворителях, T=298 K

Система	Значения	Массовое содержание 1-го компонента, %											
		5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
Диэтиленгликоль (ДЭГ) — вода	E_{0i}	—	214,5	—	201,8	—	183,2	—	151,6	—	91,5	53,7	—65,7
	pK_i	—	13,52	—	12,77	—	11,18	—	10,98	—	12,24	13,49	17,49
Муравьиная кислота — вода	E_{0i}	217,8	212,4	196,8	178,9	158,0	131,8	99,3	60,2	10,5	—54,9	—104,7	—226,7
	pK_i	3,66	3,29	30,7	2,97	2,91	2,79	2,95	3,09	3,40	3,91	4,44	6,65
Уксусная кислота — вода	E_0	216,5	210,3	198,6	180,9	161,7	133,1	107,7	62,4	—8,0	—120,0	—250,0	—560,0
	pK_i	4,89	4,64	4,39	4,35	4,30	4,47	4,57	4,92	5,80	7,2	9,3	13,9
Уксусная кислота	E_{0i}	—	233,0	—	242,0	—	265,0	—	315,0	370,0	—	—	560,0
Муравьиная кислота	pK_i	—	6,6	—	6,8	—	7,4	—	8,8	9,9	—	—	13,9
ДМСО — муравьиная кислота	E_{0i}	—	—69,0	—	—	19,5	40,7	56,1	70,7	79,3	87,2	—	45,0
	pK_i	—	3,70	—	—	3,64	3,90	4,58	5,35	6,08	7,22	—	28,0
ДМСО — уксусная кислота	E_{0i}	—	—246,0	—161,0	—95,0	—63,6	—37,2	0,8	40,1	61,4	92,2	—	—
	pK_i	—	8,64	7,78	6,92	7,09	7,42	7,61	7,60	7,69	9,47	—	—

Сложим уравнения (5.9)—(5.12) и после простых преобразований получим $K_{AB}+K_{CD}+K_{AD}+K_{CB}=(a_{A^+}+a_{C^+})(a_{B^-}+a_{D^-})$ (5.13), т. е. произведение сумм активностей лионий-ионов $(a_{A^+}+a_{C^+})$ на сумму активностей лиат-ионов $(a_{B^-}+a_{D^-})$ будет величиной постоянной для данного смешанного растворителя при перечисленных выше условиях. Эту величину вполне естественно назвать ионным произведением K_i $(K_i=K_{AB}+K_{CD}+K_{AD}+K_{CB})$. С изменением состава смешанного растворителя в общем случае меняются и величины K_{AB}, K_{CD}, K_{AD}, K_{CB} [144].

При диссоциации компонентов растворителя образуются одноименные ионы, как, например, в системе $HCOOH—H_2O$ $(HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$, $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-)$, то условием выполнимости уравнения $K_i = K_{H_2O} + K_{HCOOH} = a_{H^+}(a_{HCOO}+A_{OH^-})$ является пренебрежительно малая концентрация ионов по сравнению с концентрацией недиссоциированных молекул m_{H_2O} и m_{HCOOH}, что в данном случае имеет место. Кроме того, в данной системе концентрация гидроксил-ионов много меньше концентрации формиат-ионов, т. е. для системы $HCOOH—H_2O$ будет справедливо уравнение $K_i = a_{H^+}a_{HCOO^-}$ (5.14).

Ионное произведение растворителя K_i определяет протяженность шкалы кислотности pK_i, представляющую интервал значений pH, ограниченный значениями $pH=0$ (раствор с активностью ионов лиония, равной единице) и $pH=pK_i$ (раствор с активностью лиат-ионов, равной единице). Таким образом, ионное произведение — одно из основных критериев при выборе среды для кислотно-основного титрования. Подробности об экспериментальной части работы и методы расчета ионных произведений приведены в работе [144].

Ионные произведения для различных смешанных растворителей [145—150] даны в табл. 5.1.

5.2. Ионное произведение как функция кислотно-основных свойств растворителя

Для трактовки зависимостей ионных произведений от состава и свойств компонентов растворителя большинство исследователей привлекают представление

о кислотности и основности растворителей, а также используют при трактовке диэлектрические свойства растворителя. Однако до настоящего времени не было установлено количественной связи этих характеристик с ионным произведением. Во многом это связано с тем, что в большинстве работ предлагаются лишь качественные критерии кислотных и основных свойств растворителя. По нашему мнению, точка зрения Н. А. Измайлова на количественные характеристики кислотности и основности растворителей является наиболее приемлемой. В соответствии с ней в качестве характеристики основности растворителя мы выбираем изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала процесса

$$H^+_{газ} \overset{+HS}{\rightleftarrows} H^+_{ж} + \Delta G^0_{осн}, \qquad (5.15)$$

а характеристики кислотности — изменение этой же величины для процесса

$$HS_ж \rightleftarrows H^+_{газ} + S^-_ж + \Delta G^0_{кис}, \qquad (5.16)$$

Просуммировав оба уравнения, получим

$$HS_ж \rightleftarrows H^+_ж + S^-_ж + \Delta G^0_{оси} + \Delta G^0_{кис}, \qquad (5.17)$$

т. е. процесс автопротолиза растворителя. Он характеризуется величиной $\Delta G^0_{авт} = -RT\ln K_{авт}$. Отсюда вытекает

$$\Delta G^0_{авт} = -RT\ln K_{авт} = \Delta G^0_{осн} + \Delta G^0_{кис}. \qquad (5.18)$$

В явном виде $\Delta G^0_{авт}$ не зависит от диэлектрических свойств растворителя. Но так как величины $\Delta G^0_{оси}$ и $\Delta G^0_{кис}$ зависят от диэлектрической проницаемости растворителя, то $\Delta G^0_{авт}$ является неявной функцией диэлектрической проницаемости среды. Значит, при рассмотрении ионного произведения как функции кислотности и основности растворителя некорректно одновременно с этими характеристиками привлекать и диэлектрические свойства растворителя, так как они уже «входят» в сами величины кислотности и основности.

Слабое место такого подхода — привлечение характеристик отдельных ионов (протона), которые в настоящее время нельзя определить без нетермодинамических

допущений. Этим, вероятно, объясняется отказ ряда авторов от подобного подхода и использование некоторых «относительных» кислотностей и основностей растворителей, которые не являются строгими мерами кислотности и основности растворителей, но зато они могут быть определены экспериментально.

Однако, несмотря на отмеченную трудность в определении кислотности и основности растворителей, мы считаем, что используемый нами подход окажется наиболее эффективным. Во-первых, вероятно, будут разработаны методы определения термодинамических характеристик отдельных ионов. Во-вторых, в настоящее время для разделения суммарных характеристик стехиометрической смеси ионов на ионные составляющие можно воспользоваться методами деления, которые постоянно совершенствуются. Кроме того, теоретически обоснованные, а не «относительные» меры кислотности и основности позволяют установить строгую количественную связь между этими характеристиками и ионным произведением. В то время как с помощью относительных характеристик можно в лучшем случае выявить эмпирическую зависимость между ионным произведением и кислотностью и основностью, так как подобная зависимость теоретически не обоснована.

В настоящее время невозможно дать количественную трактовку зависимостей ионных произведений от состава и свойств компонентов растворителя, основываясь на представлениях об их кислотности и основности. Однако для исследованных нами систем растворителей можно

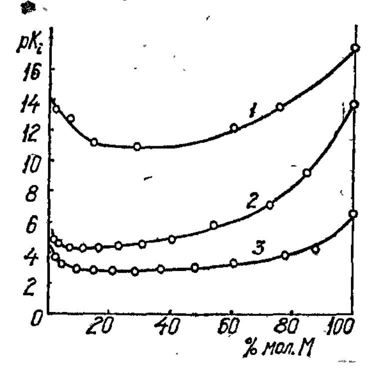


Рис. 5.1. Зависимость pK_i от состава для смешанных растворителей H_2O—ДЭГ (*1*), H_2O—CH_3COOH (*2*), H_2O—$HCOOH$ (*3*)

определить соотношение кислотности и основности компонентов, так как они были выбраны с заметным различием этих свойств. Это позволяет качественно оценить

влияние свойств компонентов на ионное произведение смешанного растворителя. Как видно из рис. 5.1, 5.2, добавка к растворителю компонента с большими, чем у него, кислотными свойствами вызывает рост ионного

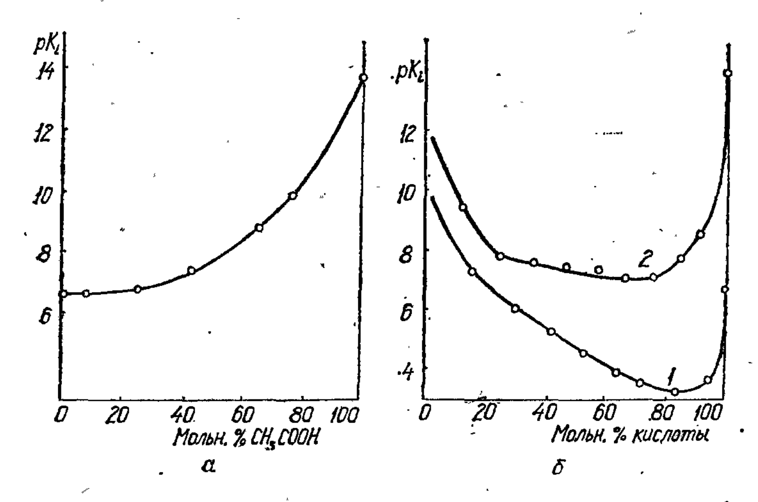


Рис. 5.2. Зависимость величины pK_i от состава смешанных растворителей: *а* — HCOOH—CH_3COOH; *б* — ДМСО—HCOOH (*1*) и ДМСО—CH_3COOH (*2*)

произведения (падение pK_i) смешанного растворителя. Этот показатель максимальный в области первых добавок второго компонента, и он тем больше, чем более кислотен второй компонент. Добавка к растворителю компонента с большими, чем у него, основными свойствами обусловливает увеличение ионного произведения смешанного растворителя, причем оно максимальное в области первых добавок второго компонента и он тем больше, чем более основен добавляемый компонент.

При добавке к растворителю компонента с меньшими, чем у него, как кислотными, так и основными свойствами ионное произведение смешанного растворителя уменьшается. Первоначально скорость убывания наименьшая, а с увеличением содержания добавленного компонента все более возрастает. В этом случае на зависимости pK_i от состава не наблюдается экстремальных точек.

Максимум на зависимости ионного произведения от состава смешанного растворителя наблюдается, если один из компонентов обладает меньшими кислотными свойствами и большими основными свойствами, чем другой компонент.

5.3. Расчет значений ионных произведений из термодинамического цикла

Для учета влияния растворителя на диссоциацию электролитов Н. А. Измайловым предложен термодинамический цикл, состоящий из переноса вещества из рассматриваемой среды в вакуум (в стандартное состояние в газовой фазе), диссоциации этого вещества на ионы и их сольватаций в этом же растворителе. Аналогичным циклом мы воспользовались для оценки ионных произведений

$$\begin{array}{ccc} & \Delta G_2^0 & \\ HS_{газ} & \rightleftarrows & H^+_{газ} + S^-_{газ} \\ \Delta G_1^0 \updownarrow & & \updownarrow \Delta G_3^0 \\ & \Delta G^0_{авт} & \\ HS_{ж} & \rightleftarrows & H^+_{ж} + S^-_{ж}, \end{array} \qquad (5.19)$$

где HS обозначает молекулу растворителя. Первый член цикла ΔG_1^0 — стандартная свободная энергия переноса молекул растворителя из жидкого состояния в стандартное состояние в газовой фазе. Его можно рассчитать из данных давлений насыщенных паров растворителя. Второй член ΔG_2^0 — это протонное сродство лиат-иона растворителя с обратным знаком или энергия отрыва протона от нейтральной молекулы в газовой фазе (собственная кислотность молекулы HS). Третий член цикла ΔG_3^0 — стандартная свободная энергия сольватации протона и лиат-иона растворителя в этом же самом растворителе.

Использование предложенного цикла для расчета ионных произведений ($RT \ln K_{авт} = -\Delta G^0_{авт}$) затрудняется в связи с отсутствием данных об энергии сольватации ионов H^+ и S^- для большинства растворителей. К тому же недостаточная точность величин ΔG_2^0 и ΔG_3^0

приводит к погрешности в рассчитанных таким образом величинах $K_{авт}$ в несколько порядков. Однако для смешанных растворителей можно получить верный ход изменения рассчитанных значений ионного произведения с изменением состава растворителя. В случае, если дис-

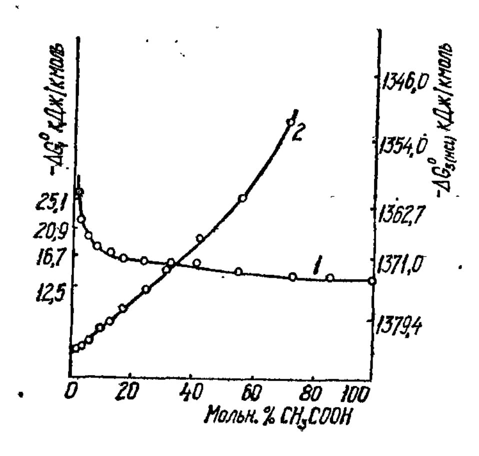


Рис. 5.3. Зависимость ΔG_1^0 (1) и ΔG^0_{3HCl} (2) от состава растворителя в системе $H_2O—CH_3COOH$

социация одного из компонентов значительно меньше, чем диссоциация второго компонента, исключается конкуренция между диссоциацией компонентов. В этом случае $\Delta G_1^0 = -RT \ln p_2/p_{ст}$, где p_2 — парциальное давление второго компонента (более диссоциирующего), ΔG_2^0 и ΔG_3^0 отвечают диссоциации и сольватации ионов для второго компонента. В связи с отсутствием данных об энергии сольватации ионов лиония и лиата для качественной оценки хода зависимости можно воспользоваться значениями энергий сольватации ионов H^+ и Cl, которые хотя и отличаются от энергий сольватации ионов H^+ и S^-, но ход их изменения с составом растворителя, вероятно, мало отличается.

Очевидно, что член ΔG_2^0 для каждой данной системы, для которой энергия диссоциации одного из компо-

нентов много меньше, чем энергия диссоциации второго компонента, будет величиной постоянной. Поэтому поведение $\Delta G^0_{авт}$ с изменением состава определяется изменением ΔG^0_1 и ΔG^0_3. Как видно из рис. 5.3, изменение значений ΔG^0_1 и ΔG^0_3 (для ионов H^+ и Cl^-) с изменением состава смешанного растворителя $H_2O—CH_3COOH$ приводит к изменению рассчитанного значения $\Delta G^0_{авт}$,

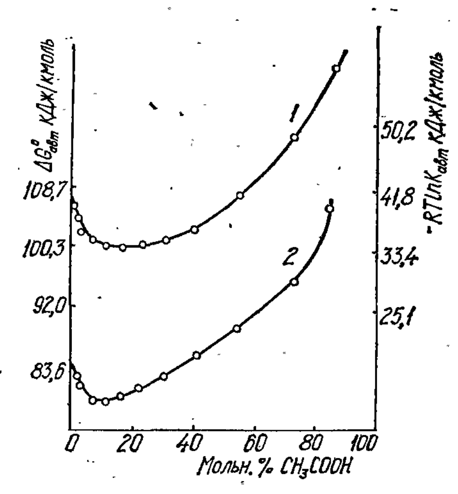


Рис. 5.4. Зависимость — RT ln $K_{авт}$ (1) и $\Delta G^0_{авт}$ (2) (рассчитанной теоретически) от состава растворителя в системе $H_2O—CH_3COOH$

качественно совпадающему с экспериментально полученным изменением значения RT ln $K_{авт}$ с составом растворителя (рис. 5.4). Расхождение между экспериментально полученными и теоретически рассчитанными значениями объясняется в основном тем, что вместо энергий сольватации ионов лиония и лиата мы воспользовались этой величиной для ионов H^+ и Cl^- (которую рассчитали из собственных данных по стандартным э. д. с. водород-хлорсеребряной цепи).

Предложенный здесь подход к рассмотрению самоионизации растворителей позволяет рассматривать ионное произведение как функцию трех параметров:

энергии сольватации молекул диссоциирующего вещества в рассматриваемом растворителе;

собственной кислотиости этих молекул;

сольватирующей способности растворителя по отношению к ионам лиония и лиата этого растворителя.

Эти три параметра имеют вполне ясный смысл и могут быть определены без допущений из экспериментальных данных. Однако пока в литературе нет данных о суммарных энергиях сольватации протона и лиат-ионов для большинства растворителей. Практически все имеющиеся в литературе данные о значениях ΔG_2^0 и ΔG_3^0 недостаточно точные и согласованные между собой, чтобы использовать их для расчетов ионных произведений растворителей. Однако в дальнейшем с ростом надежности необходимых для расчетов значений станут возможны количественные расчеты ионных произведений с использованием предложенного метода.

ГЛАВА 6

О ВОДОРОДНОЙ ФУНКЦИИ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

В практике измерения pH большое значение имеет протяженность водородной функции стеклянного электрода. Под этим понимают тот интервал значений pH, в котором сохраняется линейная зависимость между э. д. с. цепи (6.1)

$$\text{ст. эл-д} \, |H^+| \, | \, \text{Электрод сравнения} \quad (6.1)$$

и значениями pH стандартных буферных растворов.

Анализ полученной зависимости для стеклянного электрода марки ЭСЛ-41Г-04 в воде при разных температурах (рис. 6.1) показывает, что она сохраняется не на всем интервале значений pH от —1 до 14. Имеют место так называемые щелочные и кислые ошибки стеклянного электрода. Для различных электродов протяженность линейного участка различна и положение его в шкале pH — тоже. Так, для одного электрода начало линейного участка может быть при pH=1, а конец — при 10,5, для другого — от 2 до 12,5 ед. pH.

Протяженность водородной функции представляет собой важную характеристику работы стеклянного электрода, так как измерения в растворах, значения pH которых лежат за границами прямолинейного участка кривой E—pH, не правомочны.

Другой важной характеристикой работы стеклянного электрода является тангенс угла наклона этой прямой, т. е. производная dE/dpH которая должна быть равна $\theta=2,3$ RT/zF. Эта величина входит во все расчеты и, если dE/dpH не совпадает с θ, такой электрод не может быть, строго говоря, использован для измерений.

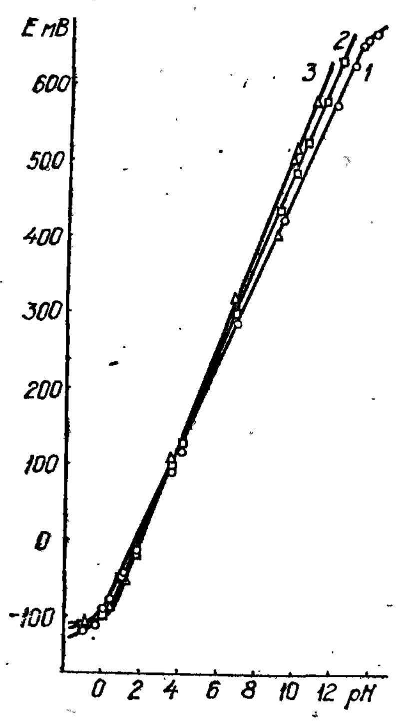


Рис. 6.1. Зависимость э. д. с. цепи (6.I) от pH раствора для стеклянного электрода марки ЭСЛ-41Г-04 при различных температурах, К (*1*— 298; *2* — 313; *3* — 333)

Для проверки пригодности электродов обычно строят калибровочную кривую (рис. 6.1), устанавливают величину dE/dpH и оценивают протяженность линейного участка. В работе можно использовать электроды, для которых dE/dpH отличаются от теоретического значения θ на один милливольт в ту или другую сторону, т. е. равна $\Delta\theta\pm1$.

Если проверку производят путем измерения э. д. с. цепи (6.I), то необходим набор буферных растворов со значениями pH в очень широком интервале, а главное — в очень кислой и щелочной областях. Но, как видно из табл. 1.1, даже водные стандартные буферные растворы охватывают ограниченную область pH. Поэтому необходимо создавать еще ряд растворов со значениями pH, лежащими в областях от —1,5 до 1,68 и до

~14—15. Такими растворами могут быть концентрированные растворы сильных кислот и щелочей. При измерении их pH в той же цепи (6.I) по отношению к стандартам со значением pH 1,68 в кислой области и 9,18 в щелочной неизбежны ошибки из-за остаточного диффузионного потенциала. Это приведет к искажению линейной зависимости E — pH не из-за непригодности стеклянного электрода, а в связи с неточностью определения pH кислых и щелочных растворов.

Проверку водородной функции стеклянного электрода можно провести, используя цепь (6.II)

$$\mathrm{Pt}\,(H_2)\left|\begin{matrix}\text{буфер}\\ pa_{H^+}\end{matrix}\right|\text{ст. электрод.} \qquad (6.II)$$

Э. д. с. этой цепи не зависит от значения pH буферного раствора в том случае, если стеклянный электрод имеет водородную функцию, т. е. $dE/d\mathrm{pH} = \theta$.

При проверке в цепи (6.II) с помощью названных растворов сильных кислот и щелочей незнание для них точных значений pa_{H^+} не сказывается на результатах. Все точки на зависимости E—pH должны лежать на горизонтальной прямой при сохранении стеклянным электродом водородной функции. Погрешность в значениях pH дополнительных растворов влияет лишь на точность определения границ (щелочной и кислой протяженности водородной функции). Однако это не может иметь существенного значения, так как погрешности в оценке pH растворов невелики, а большой точности в определении этих границ и не требуется. Так, если

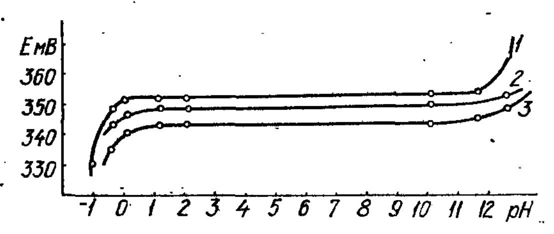


Рис. 6.2. Определение границ применимости электрода ЭСЛ-41Г-04 в 30%-ной смеси пропанола-2 с водой при различных температурах, К(*1* — 298; *2* — 313; *3* — 333)

погрешность в оценке pH кислого раствора, в котором уже наблюдается отклонение от горизонтальной прямой

Е—рН, составляет даже 0,5 ед. рН, то это значит, что кислый предел сохранения водородной функции стеклянного электрода мы определяем с погрешностью 0,5 ед.

Как следует из рис. 6.2, границы применимости стеклянного электрода ЭСЛ-11Г-04 в 30%-ной смеси пропанола с водой с ростом температуры сокращаются (отклонения от прямой начинаются раньше).

Изменение состава растворителя влияет по-разному на исследуемые характеристики. Особенно существенно

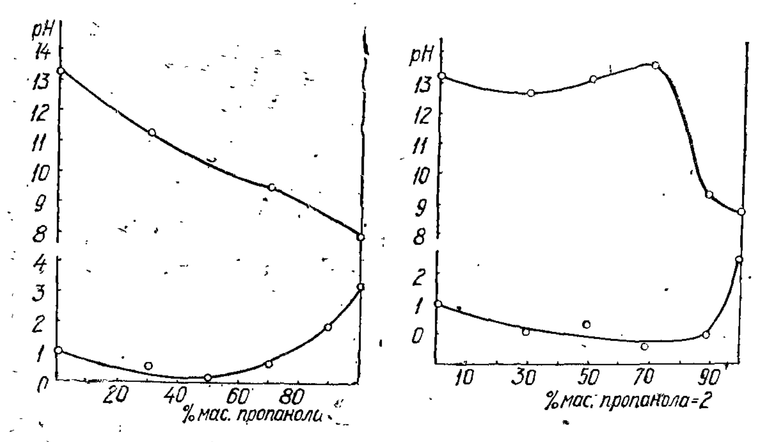


Рис. 6.3. Зависимость кислых и щелочных пределов водородной функции электрода ЭСЛ-11Г-04 от состава растворителя, Т=298К

Рис. 6.4. Зависимость кислых и щелочных пределов водородной функции электрода ЭСЛ-11Г-04 от состава растворителя, Т-298К

от состава растворителя зависит щелочной предел сохранения водородной функции (см. рис. 6.3, 6.4). Протяженность водородной функции в смесях пропанола-2 с водой для электрода ЭСЛ-41Г-04 сильно сокращается с увеличением содержания пропанола-2. В начале кислый предел незначительно смещается в кислую область, а затем — в щелочную. Щелочной предел сильно смещается в кислую область. Для электрода ЭСЛ-11Г-04 характерна иная картина. С увеличением массового содержания пропанола-2 протяженность водородной функции даже увеличивается до массового содержания пропанола-2 70%, а затем резко сокращается.

Установлены следующие протяженности водородной функции электродов различных марок в смесях ацетона с водой при температуре 298 К (табл. 6.1).

6.1. Границы применимости стеклянных электродов различных марок в смесях ацетона с водой, T=298 K

Марки электродов	Массовое содержание ацетона, %			
	30	50	70	90
ЭСЛ-63-07	—0,3÷12,6		0,3÷13	3÷14
ЭСЛ-06-23	—0,3÷11	0÷12,4	0,7÷14	2÷15
НСТ	—0,3÷11,5		0,3÷13	2÷16
ЭСЛ-11Г-04	—0,3÷11	0÷12,5		
ЭСП-06-14		0÷12		2÷15,3

Итак, чтобы выяснить возможность использования стеклянных электродов в различных неводных или смешанных растворителях, необходимо тщательно их исследовать. В первую очередь установить границы протяженности водородной функции, так как за ее пределами полученные инструментальные значения pH не имеют смысла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Särensen S. P. L.* Enzymstudien II Mitteilung. Über die Messungen und die Bedeutung der Wasserstoffionen konzentration bei enzymatischen Prozessen. — Z. Biochem., 1909, 21, S. 131—304.
2. *Бриттон X. Г.* Водородные ионы. — Л.: Химтеоризда́т, 1936.— 580 с.
3. *Hitchcock D. J., Teylor A. C.* The standartization of hydrogenion determination. — Journ. Am. Chem. Soc., 1937, 59, p. 1812.
4. *Guggenheim E. A.* The Conceptions of Electrical Potential between Two Phases and the Individual Activities of Ions. — Journ. Phys. Chem., 1930, **34**, p. 1758—1766.
5. *Измайлов Н. А., Шкодин А. М., Александров В. В.* К дискуссии о методе активности в термодинамике реальных систем. — Укр. хим. журн., 1953, 19, вып. 5, с. 572.
6. *Debyi P., Hückel E.* — Z. Phys., 1923, 24, S. 185.
7. *Бейтс Р.* Определение pH. — Л.: Химия, 1972. — 400 с.
8. *Швабе К.* Основы техники измерения pH. — М.: Госхимиздат, 1962. — 466 с.
9. *Никольский Б. П.* Теория стеклянного электрода. V. Обобщенная теория стеклянного электрода. — Журн. физ. химии, 1953, 27, вып. 5, с. 724—743.
10. *Шульц М. М.* Теория стеклянного электрода и некоторые вопросы химии стекла. — Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, 1960. Сер. физики и химии, вып. 4, с. 40—48.
11. *Никольский Б. П., Шульц М. М., Пешехонова Н. В.* Теория стеклянного электрода. IX. Применение ионообменной теории к стеклянным электродам с различными металлическими функ-

ОГЛАВЛЕНИЕ